



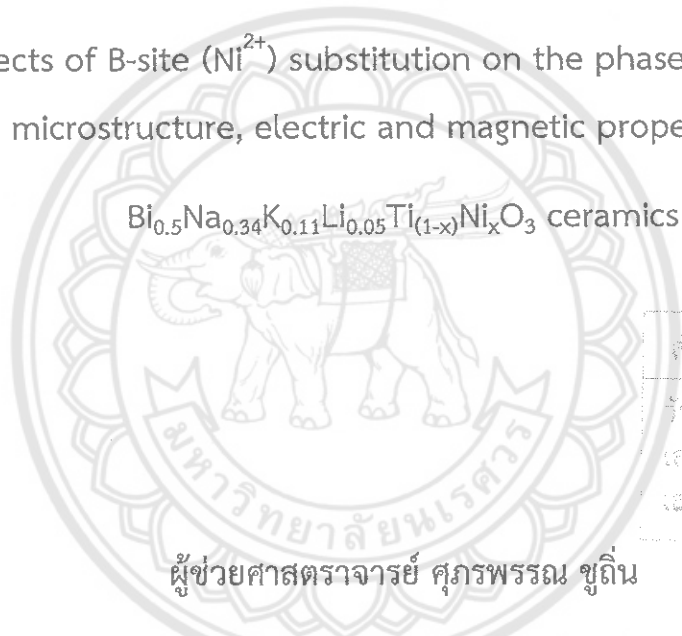
สัญญาเลขที่ R2562B065.ค

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของการแทนที่ในบริเวณ B (Ni^{2+}) ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก $Bi_{0.5}Na_{0.34}K_{0.11}Li_{0.05}Ti_{(1-x)}Ni_xO_3$

Effects of B-site (Ni^{2+}) substitution on the phase formation, microstructure, electric and magnetic properties of

$Bi_{0.5}Na_{0.34}K_{0.11}Li_{0.05}Ti_{(1-x)}Ni_xO_3$ ceramics



สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
วันที่ลงทะเบียน 30 11 2562
เลขทะเบียน 1041028
เลขเรียกหนังสือ ๖ ๐๐
๖๖๘

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศุภรพรรณ ชูถิ่น

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

.5
๙๗๔๘
2562

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ปีงบประมาณ 2562

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร
ปีงบประมาณ 2562 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านที่อำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือ
และอุปกรณ์ในการทำวิจัย



ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศุภรพรรณ ชูถิ่น และคณะ

หัวข้อวิจัย

ผลของการแทนที่ในบริเวณ B (Ni^{2+}) ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส
โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.34}\text{K}_{0.11}\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$

นักวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศุภรพรรณ ชูถิ่น

บทคัดย่อ

สังเคราะห์เซรามิก $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ที่แทนตำแหน่ง B ด้วย Ni^{2+} ปริมาณ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 mol% (BNKLT-xNi) ด้วยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง ศึกษาผลของการแทนที่ Ni^{2+} ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และแม่เหล็ก รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงเฟสผสมระหว่างรอมโบฮีดรัลและเทอร์โกนัลในทุกตัวอย่าง โดยขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิก BNKLT-xNi มีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น จนเพิ่มขึ้นมากที่สุดที่ $x = 0.010$ (680 nm and 5.87 g/cm^3 ตามลำดับ) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดมีค่าเป็น 5300 ที่ปริมาณ $x = 0.015$ สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-0.005Ni แสดงค่าโพลาไรเซชันคงค้างที่ดีเป็น $19.3 \mu\text{C/cm}^2$ โดยค่าสนามลบลดลงเรื่อยๆเมื่อปริมาณ x มากขึ้น สำหรับสมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ x เป็น 0 และ 0.005 สมบัติแม่เหล็กแสดงลักษณะเฉพาะของแม่เหล็กแบบไดอานแมกนีติกเมื่อแทนที่ x เป็น 0.010 – 0.020 เซรามิกแสดงความเป็นแม่เหล็กแบบพาราแมกนีติก และค่าสภาพความเป็นแม่เหล็กมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ni^{2+} เพิ่มขึ้น

Research Topic: Effects of B-site (Ni^{2+}) substitution on the phase formation, microstructure, electric and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.34}\text{K}_{0.11}\text{Li}_{0.05}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ceramics

Researcher: Asst. Prof. Suphornphun Chootin

Abstract

$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics with Ni^{2+} substituting into B-site in the content of 0.005, 0.010, 0.015 and 0.020 mol% (BNKLT-xNi) were synthesized by the solid-state combustion method. The effect of Ni^{2+} substituting on structural phase, microstructure, physical, electric and magnetic properties was investigated. XRD pattern exhibited the coexistent phase between rhombohedral and tetragonal in all samples. The average grain size and density of BNKLT-xNi ceramics increased with increasing of x and reached at x of 0.010 (680 nm and 5.87 g/cm^3 , respectively). The maximum dielectric constant of 5300 were observed at x = 0.015. For the ferroelectric behaviour, BNKLT-0.005Ni showed good remanent polarization of $19.3 \mu\text{C/cm}^2$. The coercive field continuously decreased with increased x content. For magnetic property, at x = 0 and 0.005, the ceramics showed diamagnetic behaviour. While, with x = 0.010-0.020, the ceramics exhibited paramagnetic behaviour and the magnetization increased with increasing Ni^{2+} content.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

บิสมาทโซเดียมไททาเนต $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3; \text{BNT}]$ เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite; (ABO_3)) ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ทดแทนเซรามิกที่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบหลักเนื่องจากเซรามิก BNT เป็นเซรามิกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ดี โดยแสดงค่าสภาพขั้วคงค้าง (P_r) เป็น $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ นอกจากนี้เซรามิก BNT เป็นเซรามิกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ภายใต้การเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้า สังเกตได้จากการเปลี่ยนเฟสจากรีแลกเซอร์ (Ergodic หรือ Nonergodic) ไปสู่ความเป็นระเบียบขั้วขั้วยาว โดยแสดงให้เห็นว่าบริเวณเชิงขั้วระดับนาโน (Polar nano-regions; PNR_s) เปลี่ยนแปลงสัโดเมนที่มีขนาดใหญ่ (Micro-sized domains) เมื่อเซรามิกได้รับการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก [1] แต่อย่างไรก็ตามเซรามิก BNT มีค่าสนามไฟฟ้าลบสูงที่มาก ($E_c = 73 \text{ kV}/\text{cm}$) จึงเป็นผลทำให้สมบัติโพธิโซอิเล็กทริก (d_{33} และ k_p) ที่ได้มีค่าต่ำ ด้วยเหตุนี้จึงเกิดการพัฒนารวมสมบัติของเซรามิก BNT ขึ้น การนำไอออนบวก เช่น K^+ และ Li^+ แทนที่ Na^+ ในตำแหน่ง A [2-9] เป็นทางเลือกหนึ่งในการพัฒนาสมบัติของเซรามิกโดยเซรามิกแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่ตีบริเวณรอยต่อเฟส (MPB) อีกทั้งยังลดค่า E_c และเพิ่มค่า d_{33} ให้สูงขึ้น Yang และคณะ [10] สังเคราะห์เซรามิก $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-y\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าที่ปริมาณ $x=0.22$ และ $y=0.10$ เซรามิกแสดงค่าสภาพขั้วคงค้างที่ดี ($P_r = 31.92 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) ค่าสนามไฟฟ้าลบสูงที่ต่ำ ($E_c = 32.40 \text{ kV}/\text{cm}$) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องสูง ($\epsilon_r = 1,118$) ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ ($\tan\delta = 0.041$) รวมทั้งเพิ่มค่าคงที่โพธิโซอิเล็กทริก ($d_{33} = 203 \text{ pC}/\text{N}$) และสัมประสิทธิ์คู่ควบไฟฟ้าเชิงระนาบมีค่าสูงขึ้น ($k_p = 0.31$) เมื่อไม่นานมานี้ R. Sumang และคณะ [11] เตรียมเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3; \text{BNKLT}]$ โดยวิธีการเผาไหม้ โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์เป็น 750 องศาเซลเซียส เซรามิกแสดงสมบัติสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีที่อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1025 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดเป็น 4,344 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเป็น 0.05 นอกจากนี้การเจือสารบางชนิดลงไปในระบบสามารถปรับปรุงเซรามิก BNT ให้ดีขึ้นได้ Z-Y. Shen และคณะ [12] สังเคราะห์เซรามิก $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.51}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.94-x}\text{Sb}_{0.06}\text{Ni}_x)\text{O}_3$ ที่มีการแทนที่นิกเกิล (Ni) ที่ตำแหน่ง B ในปริมาณ 0, 0.002, 0.005 และ 0.008 mol ด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่าการแทนที่ Ni ในปริมาณ 0.005 สามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิกได้ ($d_{33} = 192 \text{ pC}/\text{N}$, $k_p = 38.6\%$, $Q_m = 128$, $P_r = 25.6$

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ และ $E_c = 1.21 \text{ kV}/\text{mm}$) ต่อมา R. Castaneda และคณะ [13] เตรียมเซรามิก $\text{Bi}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{FeO}_3$ (BBF) โดยวิธีโซ-เจล โดยแทนที่ Ni ลงในตำแหน่ง B ของโครงสร้าง ทำให้ลดกระแสรั่วของเซรามิก BBF ได้ ซึ่งเห็นได้ว่า Ni มีความสำคัญต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกอย่างมาก

โดยทั่วไปแล้วการเตรียมเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์มักเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีการแบบดั้งเดิมที่ใช้อุณหภูมิเผาสูงและใช้ระยะเวลาในการเผาขนานวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน อนุภาคมีขนาดใหญ่ ขนาดอนุภาคมีกระจายตัวกว้าง [14] เมื่อไม่นานมานี้การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่มีความสะดวก ไม่ยุ่งยาก สามารถเตรียมสารได้ในปริมาณครั้งละมากๆ และใช้ต้นทุนต่ำ ทั้งนี้วิธีการเผาไหม้เป็นวิธีที่อาศัยการปลดปล่อยพลังงาน ที่ได้จากการจุดระเบิดซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทางเคมีของเชื้อเพลิงกับสารตั้งต้น พลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดนี้ช่วยให้อุณหภูมิในการเผาสารลดลง จึงทำให้ประหยัดพลังงานอย่างมาก และเทคนิคการเผาไหม้ยังเป็นวิธีเดียว ในการเตรียมผลึกที่ทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็ว องค์ประกอบทางเคมีที่ได้เป็นตามที่ต้องการ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยในระดับนาโน [14-16] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก $[\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{O}_3; \text{BNKLT-xNi}]$ เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 \text{ mol}\%$ ที่เตรียมด้วยวิธีการเผาไหม้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ และสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 \text{ mol}\%$ ด้วยเทคนิคการเผาไหม้ รวมทั้งศึกษาปริมาณ x ที่เหมาะสมของเซรามิก BNKLT-xNi

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

สังเคราะห์ผลึกและเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 \text{ mol}\%$ ด้วยวิธีการเผาไหม้ ภายใต้เงื่อนไขของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์และซินเตอร์เป็น 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และซินเตอร์เป็น 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงตามลำดับ [11] จากนั้นศึกษาโครงสร้างเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ (ร้อยละความหดตัว ความหนาแน่นเฉลี่ย) ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเซรามิก ประกอบด้วย ไดอิเล็กทริก, เฟอร์โรอิเล็กทริก และสมบัติทางแม่เหล็กของเซรามิก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

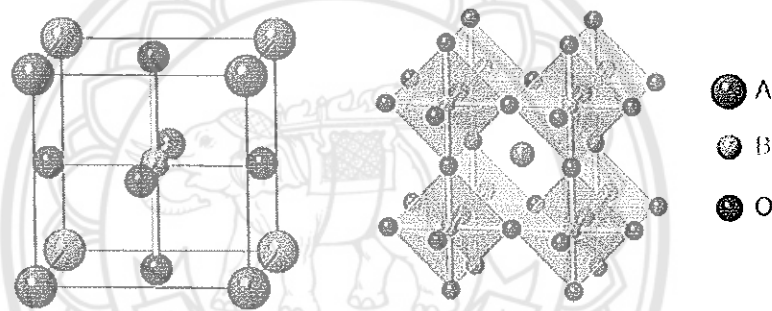
1. สามารถเตรียมเซรามิก BNKLT-xNi ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง
2. ทราบถึงปริมาณ Ni^{2+} ที่เหมาะสมในการเตรียมเซรามิก BNKLT-xNi
3. ทราบถึงผลของ Ni^{2+} ที่มีต่อโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xNi



บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ (perovskite structure)

โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่า อาทิเช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าสูงกว่าวางตัวอยู่ อาทิเช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} และ Sn^{4+} โดยไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัวจับตัวกันเป็นรูปออกตะฮีดรอล (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 1

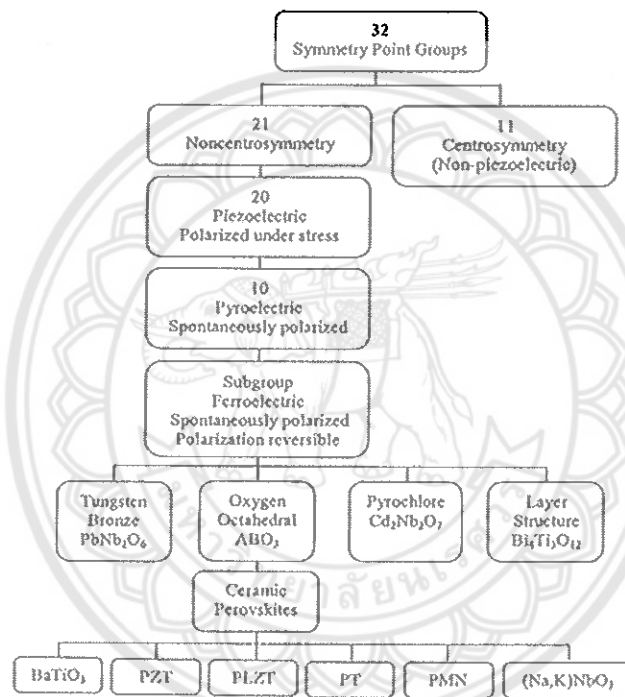


รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ (ABO_3)

2.2 ไพโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

คำว่า“ไพโซ (piezo)”มาจากภาษากรีก ซึ่งแปลว่า“กด”ดังนั้นสมบัติไพโซอิเล็กทริก คือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกล ซึ่งเป็นแรงทางกลปรากฏการณ์ไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ได้ถูกค้นพบครั้งแรกโดย ซองส์ และปีแอร์ คูรี (Jacques and Pierre Curie) ในปี ค.ศ. 1880 ขณะที่ศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าของผลึกบางประเภท เช่น ควอตซ์ (quartz) ซิงค์เบลนด์ (zincblende) ทัวมาลีน (tourmaline) การเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกด ซึ่งเป็นแรงทางกลทำให้เกิดความเครียด (strain) ในผลึก มีผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ไปในทิศทางเดียวกันเรียกว่า การโพลาไรเซชัน (polarization) และให้กระแสไฟฟ้า ออกมา โดยปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับ และในทางกลับกัน

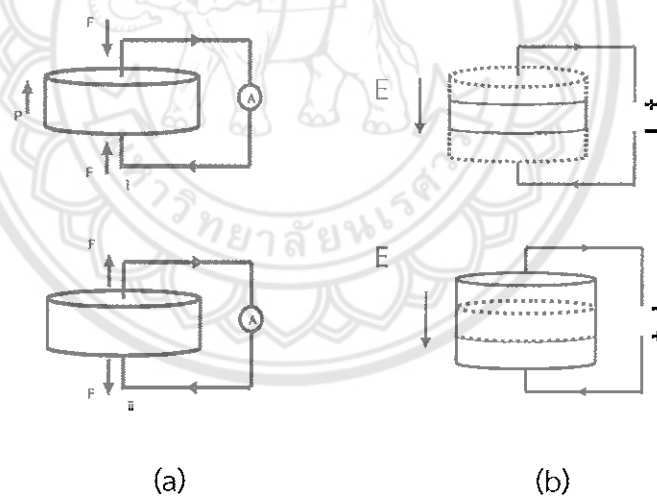
เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือความเครียด ขึ้นในสนามไฟฟ้า ที่ให้เข้าไป ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้นเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวกันซ้ำๆ ต่อกันเป็นเครือข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตร เรียกว่า หน่วยเซลล์ (unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติไพเอโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงสร้างผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออก



รูปที่ 2 การแบ่งกลุ่มของผลึกของวัสดุใน 32 กลุ่ม

นักผลึกศาสตร์แบ่งผลึกออกเป็น 32 กลุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2 จากผลึก 32 กลุ่ม ดังกล่าวมี 21 กลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลาง (noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะที่สำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ไพเอโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นไพเอโซอิเล็กทริกแม้จะอยู่ในกลุ่มที่ไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะ

สำคัญที่ทำให้เกิดสภาพโพธิโซอิเล็กทริกเนื่องจากแรงกดที่ให้กับวัสดุเป็นแบบที่มีสมมาตรของศูนย์กลาง และไม่สามารถทำให้เกิดการโพลาไรเซชัน เช่น การเกิดโพลาไรเซชันแบบเวกเตอร์ (vector-quality-like Polarization) นอกจากนี้ว่าวัสดุนั้นจะมีลักษณะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางอยู่ ซึ่งจะทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและลบสามารถสร้างไดโพลไฟฟ้าขึ้นมา หรือที่เรียกว่าเกิดโพลาไรเซชันนั่นเอง ความแตกต่างของวัสดุที่เป็นโพธิโซอิเล็กทริกกับเฟอร์โรอิเล็กทริก คือวัสดุโพธิโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวมันเอง แต่จะเกิดเมื่อให้แรงทางกลต่อผลึกเท่านั้น สภาพโพธิโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบ คือ แบบที่เป็นเส้นตรง (direct effect) และแบบผกผันได้ (converse effect) ซึ่งแบบแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า จะ เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อสารถูกแรงกลกระทำ (หรือเกิดความเค้น) เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าเป็นปรากฏการณ์โพธิโซอิเล็กทริกแบบ direct effect เช่น เครื่องกำเนิดสัญญาณ (generator) ส่วนอีกแบบหนึ่งเป็นการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานกล จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาตร (หรือเกิดความเครียด) ในสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป เรียกว่าเป็นปรากฏการณ์โพธิโซอิเล็กทริกแบบ converse effect เช่น มอเตอร์ (motor) ซึ่งกลไกทั้งสองแบบแสดงในรูปที่ 3 และระดับการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ และเครื่องหมายของประจุที่เกิดขึ้นอยู่กับว่าแรงที่ให้เป็นแรงดึงหรือแรงกด



รูปที่ 3 แสดงปรากฏการณ์โพธิโซอิเล็กทริก (a) แบบ direct effect และ (b) แบบ converse effect

สมบัติดังกล่าวอาจจะพบได้ในโพธิโซอิเล็กทริกเซรามิก ซึ่งก็คือเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ผ่านการสร้างขั้ว (poling) นั่นเอง ในระหว่างกระบวนการสร้างขั้ววัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนการสร้างขั้วเล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากกับทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของสนามที่สร้างขั้ว และ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่สำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของวัสดุ การจัดเรียงตัวไม่มีทางเสร็จสมบูรณ์และโครงสร้างผลึกของวัสดุก็เป็นสิ่งที่บอกระดับการสร้างขั้วได้ด้วย เช่น เฟสเตตระโกนอลทำได้ถึงร้อยละ 83 เฟสรวมโบฮีตรอลทำได้ถึงร้อยละ 86 และสำหรับเฟสออร์โธโรมบิก มากถึงร้อยละ 91 ซึ่งเป็นค่าที่สูง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากผลึกเดี่ยวหรือโดเมนเดี่ยว กล่าวได้ว่าเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการเผาผนึก (sintering) แล้วจะมีสภาพเมื่อมองโดยรวมมีสมบัติเหมือนกันในทุกทิศทาง (isotropic) และจะต้องผ่านการสร้างขั้วเพื่อทำให้เป็นโพธิโซอิเล็กทริก โดยที่วัสดุเหล่านั้นเป็นทั้งสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเป็นโพธิโซอิเล็กทริกด้วย กระบวนการสร้างขั้วเป็นกระบวนการหนึ่งที่สำคัญที่จะทำให้เกิดสภาพโพธิโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริก หากไม่มีการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพ แม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นโพธิโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วเซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพ แม้ว่าแต่ละผลึกจะเป็นโพธิโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม เซรามิกที่ผ่านการสร้างขั้วมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกินอุณหภูมิคูรี (curie temperature: T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาริเซชันที่เกิดจากการสร้างขั้วที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c จาก 20 point groups ของผลึก noncentrosymmetric ที่เป็นโพธิโซอิเล็กทริกจะมีอยู่ 10 point groups ที่มีขั้ว (polar) เกิดไดโพลโมเมนต์ได้ด้วยตนเอง แม้ไม่ได้รับสนามไฟฟ้ากระทำเรียกกลุ่มสารพวกนี้ว่า สปอนทาเนียส โพลาริเซชัน (Spontaneous Polarization) ผลึกมีขั้วเหล่านี้เป็นโพธิโซอิเล็กทริกอย่างมาก และในกรณีที่ให้สนามไฟฟ้าแรงพอที่เข้าไปจะทำให้ทิศทางของเวกเตอร์โพลาริเซชันเปลี่ยนแปลงได้ ซึ่งในสาร point groups นี้เรียกว่า เฟอร์โรอิเล็กทริก นั่นคือสารเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิดเป็นสารโพธิโซอิเล็กทริก แต่โพธิโซอิเล็กทริกไม่จำเป็นต้องเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก ผลึกเฟอร์โรอิเล็กทริกจะแสดงสมบัติของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) ถึงแม้ว่าเราได้นำสนามไฟฟ้าออกแล้วก็ตาม กล่าวว่ามีไดโพลโมเมนต์ถาวรอยู่ในผลึกในสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริก จุดศูนย์กลางของประจุบวกของผลึกไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกับประจุลบ เมื่อเราเอาสารไดอิเล็กทริกมาวางในสนามไฟฟ้าจะเกิดโพลาริเซชันขึ้นภายในสารนั้น และเมื่อลดสนามไฟฟ้าที่ให้จนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันในสารไดอิเล็กทริกก็จะกลายเป็นศูนย์ทันที แต่มีสารบางอย่างเมื่อเราให้สนามไฟฟ้าภายนอกเข้าไปทำให้เกิดมีโพลาริเซชัน และเมื่อเราลดสนามไฟฟ้าลงจนเป็นศูนย์ โพลาริเซชันจะไม่เป็นศูนย์ในสารไดอิเล็กแต่มักจะเป็นศูนย์เมื่อ $E = -E_c$ แสดงว่าในสารมีโมเมนต์ขั้วคู่ ถาวรอยู่แล้วหรืออาจกล่าวได้ว่าสารนั้นแสดงสถานะเป็น เฟอร์โรอิเล็กทริกและอาจทำให้สารแสดงสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยไม่ต้องใช้สนามไฟฟ้าเลย แต่เราใช้การลดอุณหภูมิแทน โดยปกติสถานะเฟอร์โรอิเล็กทริกจะไม่ปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิที่แน่นอนค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตนั้นผลึกจะอยู่ในสถานะพาราอิเล็กทริก (paraelectric)

2.3 เฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกถูกค้นพบครั้งแรกโดย J. Valasek ในปี ค.ศ. 1921 ในผลึกเชิงเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) ซึ่งปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เอง แม้ว่าจะไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันนี้สามารถสลับขั้ว (switching) ได้ โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม

เฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ

สารเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่ไม่มีความสมมาตรกับจุดศูนย์กลางของหน่วยเซลล์ จึงทำให้สามารถสร้างไดโพลขึ้นมาได้โดยไม่ต้องได้รับแรงกล ซึ่งสามารถแยกสารเฟอร์โรอิเล็กทริกออกจากวัสดุไดอิเล็กทริกด้วยการตกค้างหรือรีมานนท์โพลาไรเซชัน (remanent polarization: PR) เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเป็นศูนย์ [17] โดยปกติโพลาไรเซชัน (P) เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้าซึ่งจัดเรียงขั้วคู่อะตอม (atomic dipole) หรือขั้วโมเลกุล (molecular dipole) อย่างเป็นระเบียบในสารหลายชนิดโพลาไรเซชันเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้า \vec{E} มีความเข้มข้น

$$\vec{P} = \epsilon_0 x_e \vec{E} \quad (1)$$

เมื่อ x_e เป็นค่าคงที่เรียกว่าสภาพรับได้ทางไฟฟ้า (electric susceptibility) ของตัวกลาง ค่าของ x_e ขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาค (microscopic structure) ของสารที่พิจารณาและ ϵ_0 เป็นสภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of a vacuum) มีค่าคงที่ประมาณ 8.854×10^{-12} F/m โปรดสังเกตว่าสนามไฟฟ้า \vec{E} ในสมการ (1) นี้เป็นสนามไฟฟ้าทั้งหมด ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของประจุอิสระและส่วนของโพลาไรเซชันที่สนาม \vec{E} ผลิตขึ้นเอง

x_e ไม่มีทิศทาง และการขจัดไฟฟ้า (electric displacement: D) มาจากการกระจายประจุอิสระ เท่านั้น ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2)

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2)$$

จากสมการ (1) และ (2) จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 x_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + x_e) \vec{E} \quad (3)$$

ดังนั้นไม่เพียงแต่ \vec{P} เท่านั้นที่ขึ้นกับ \vec{E} แต่ \vec{D} ก็ขึ้นกับ \vec{E} ด้วยเช่นกัน

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (4)$$

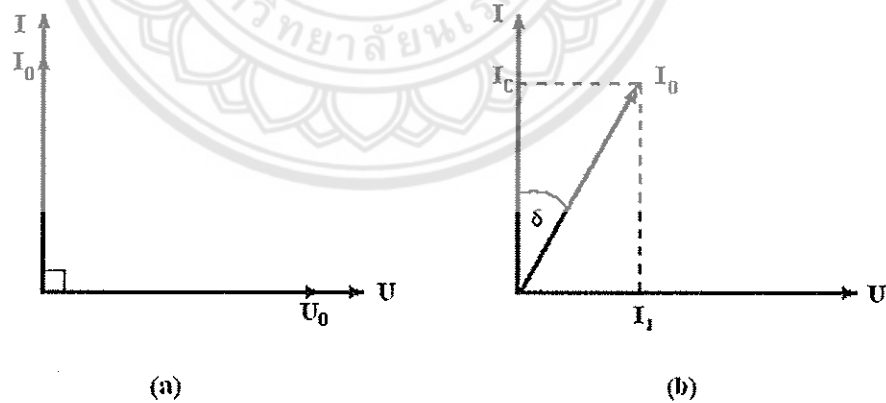
$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + x_e) \quad (5)$$

เรียก ϵ ว่าสภาพยอม (Permittivity) ของวัสดุในสุญญากาศ ไม่มีสารใดก่อให้เกิดโพลาไรซ์ ดังนั้นสภาพรับไว้ได้ทางไฟฟ้าจึงเป็นศูนย์และสภาพยอม (ϵ) จะมีค่าเท่ากับ ϵ_0 และจากสมการ (5) จะได้

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6)$$

เมื่อ ϵ_r คือสภาพยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกส่วนใหญ่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ϵ_r จะมีค่าสูง ดังนั้น $\bar{P} \gg \epsilon_0 \bar{E}$ และ $D \approx P$ เมื่อป้อนไฟฟ้ากระแสสลับให้กับวัสดุไดอิเล็กทริก สนามไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดเป็นเหตุให้เกิดไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกในกรณีอุดมคติไดโพลภายในวัสดุไดอิเล็กทริกสามารถสลับทิศทางได้ตามความถี่ของแหล่งกำเนิด กรณีกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) มีความต่างเฟสกันอยู่ 90 องศา ดังรูปที่ 4(a) ทำให้ผลคูณสเกลาร์ (scalar product) ของ I และ V เท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึงไม่มีการสูญเสียพลังงานของวัสดุ ไดอิเล็กทริก (dielectric loss: $\tan \delta$) เกิดขึ้น แต่ในความเป็นจริงการสลับทิศทางของไดโพลจะก่อให้เกิดความต้านทานภายในเนื้อวัสดุเอง ทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้น ซึ่งกรณีนี้กระแสไฟฟ้ากับศักย์ไฟฟ้ามีความต่างเฟสกันน้อยกว่า 90 องศา ดังรูปที่ 4 (b) โดยการสูญเสียพลังงานที่เกิดขึ้นนั้นสามารถวัดได้จากการทดลองและเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับสภาพยอม

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (7)$$

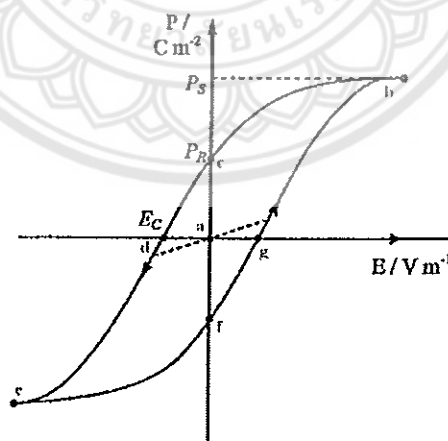


รูปที่ 4 ความต่างเฟสระหว่างกระแสสลับ (I) และศักย์ไฟฟ้า (V) ของวัสดุไดอิเล็กทริก

- (a) กรณีไม่มีการสูญเสียพลังงาน
- (b) กรณีมีการสูญเสียพลังงาน

ในวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกการสลับทิศทางของไดโพลตามความถี่ของแหล่งกำเนิดได้ความสัมพันธ์ระหว่างการโพลาไรเซชันและสนามไฟฟ้า (Polarization versus field) ซึ่งความสัมพันธ์จะพบในรูปของวงรอบฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) ดังรูปที่ 5

เมื่อให้สนามไฟฟ้าเข้าไปครั้งแรกการเกิดโพลาไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว (saturation polarization) คือจุด b ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันมีค่ามากที่สุด ไดโพลทั้งหมดจะเรียงตัวขนานกัน และหากเพิ่มสนามไฟฟ้าไปมากกว่านั้นก็ไม่มีผลต่อการเกิดโพลาไรเซชัน เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าลดลงแทนที่การโพลาไรเซชันจะถอยกลับไปตามเส้นทางเดิมเหมือนตอนเริ่มต้น ($P = 0$) แต่กลับไปสู่ทิศทางที่ตรงกันข้าม แม้ว่าไม่มีการให้สนามไฟฟ้า ($E = 0$) แก้ววัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกก็ตาม แต่ยังคงมีโพลาไรซ์หลงเหลืออยู่หรือมีค่าโพลาไรเซชัน (remanent value: P_R) ที่จุด c ถ้าเราต้องการกำจัดโพลาไรเซชันที่ยังหลงเหลืออยู่ เราต้องให้สนามไฟฟ้าย้อนกลับทิศทางเดิม (นั่นคือ $-E$) โพลาไรเซชันจะลดลงสู่ศูนย์ที่จุด d ซึ่งเรียกจุดนี้ว่าสนามโคเออร์ซีฟ (coercive field: E_C) ถ้าเราพยายามให้สนามไฟฟ้าในทิศทางลบนี้สูงขึ้นอีก ในที่สุดก็จะถึงจุดอิ่มตัว ที่จุด c ขั้วไดโพลทั้งหมดชี้ไปทางขวา เมื่อถึงขั้นตอนนี้ถ้าไม่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแล้วปล่อยให้วัสดุที่มีโพลาไรเซชันเพิ่มขึ้นไปทางขวาถึงจุด f เพื่อให้ครบวงจร ต้องป้อนกระแสไฟฟ้าอีกครั้งในทิศทางบวก โพลาไรเซชันจะกลับสู่ศูนย์ที่จุด g และในที่สุดก็จะมุ่งไปสู่จุดอิ่มตัวที่จุด b [14, 15]

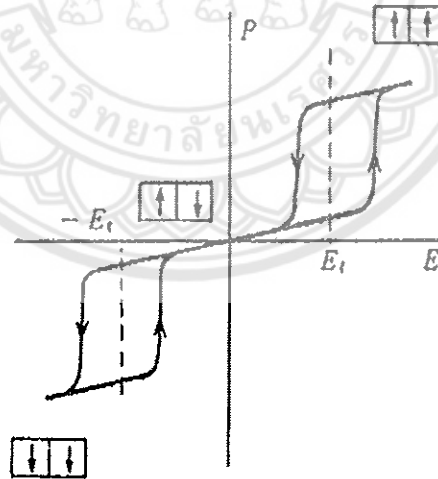


รูปที่ 5 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาไรเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก

แอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Anti ferroelectric)

สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นสารที่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง โดยไม่ต้องรับแรงกล เช่นเดียวกับสารเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ทิศทางของโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน (โดเมน คือ บริเวณที่หน่วยเซลล์มีสภาพซ้ำเหมือนกัน) จะมีทิศทางตรงกันข้ามกันเกิดการหักล้างกัน ทำให้ค่าโพลาริเซชันสุทธิ (net polarizations) มีค่าเป็นศูนย์ สารแอนติเฟอร์โรบางชนิดเมื่อถูกเหนี่ยวนำโดยสนามไฟฟ้าสามารถเปลี่ยนเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกได้

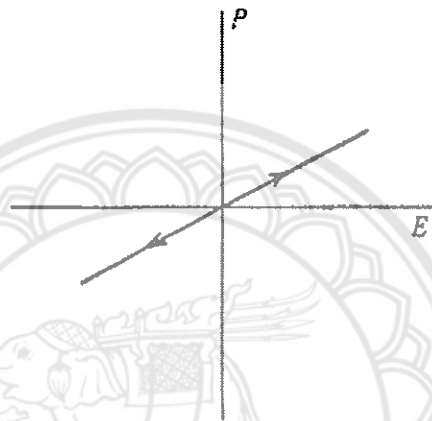
ในสนามไฟฟ้าต่ำ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีค่าโพลาริเซชันที่ถูกเหนี่ยวนำ (induced polarizations) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้า เมื่อสนามไฟฟ้าที่ใส่เข้าไปมีค่าเกินกว่าสนามไฟฟ้าวิกฤต (critical field, E_{crit}) ทำให้ผลึกกลายเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกและโพลาริเซชันจะแสดงฮิสเทอรีซิสที่มีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า หากหยุดป้อนสนามไฟฟ้าดังกล่าวผลึกจะกลายเป็นสถานะแอนติโพลาร์ (anti polar state) และโพลาริเซชันที่เกิดขึ้นได้ด้วยตนเองนั้น จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในขณะนั้น โดยธรรมชาติของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกจะมีวงรอบฮิสเทอรีซิส 2 วง (double hysteresis curve) รูปที่ 6



รูปที่ 6 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าของสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

พาราอิเล็กทริก (Paraelectric)

เฟสพาราอิเล็กทริกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกและเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ซึ่งสารพาราอิเล็กทริกจะประพฤติตัวเป็นฉนวนตามปกติ มีโครงสร้างที่สมมาตร จึงไม่สามารถเกิดโพลาริเซชันได้ด้วยตนเอง เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าให้กับสารพาราอิเล็กทริก ทำให้เกิดโพลาริเซชันขึ้น แต่เมื่อหยุดป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป ผลก็คือไม่มีการเกิดโพลาริเซชันขึ้นอีก ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 7

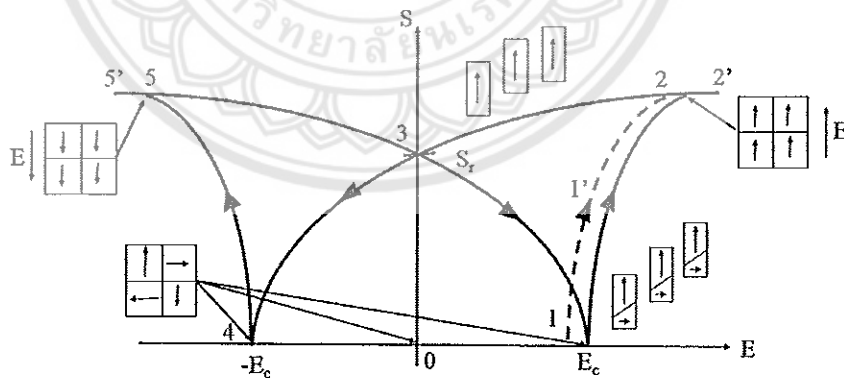


รูปที่ 7 วงรอบฮิสเทอรีซิสระหว่างโพลาริเซชันกับสนามไฟฟ้าในสารพาราอิเล็กทริก

นอกจากโพลาริเซชันฮิสเทอรีซิสแล้ว การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (ความเครียด) ของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกยังสามารถแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมสลับทิศทางของโดเมนภายใต้สนามไฟฟ้าได้ด้วยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมีลักษณะเป็นวงวนรูปปีกผีเสื้อดังแสดงในภาพ 8 ซึ่งวงวนดังกล่าวดังกล่าวแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดที่เกิดขึ้นกับสนามไฟฟ้าและวงวนรูปปีกผีเสื้อที่แสดงดังภาพ 8 วัดจากเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไม่ถูกจับยึดส่วนแกนที่ให้สนามไฟฟ้าเอาไว้ เพื่อให้เซรามิกขยายตัวได้อย่างอิสระตามแนวแกนของสนามไฟฟ้า (ที่จุด 0) การจัดเรียงโพลาริเซชันของโดเมนจะกระจายแบบสุ่มที่จุดนี้ยังไม่เกิดการสลับเปลี่ยนทิศทางของโดเมนดังนั้นในช่วงเริ่มต้นความเครียดจึงเป็นศูนย์ กระบวนการสลับทิศทางของโดเมน (เช่น บางโดเมนเริ่มเปลี่ยนไปในแนวเดียวกับทิศทางของสนามไฟฟ้า) เริ่มเมื่อสนามไฟฟ้าเริ่มมีค่าเท่ากับสนามไฟฟ้าลบล้าง (ที่จุด 1) เมื่อสนามไฟฟ้ามีค่าสูงกว่าสนามไฟฟ้าลบล้าง โดเมนจะจัดเรียงไปในทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้า (แนวเส้น 1-2-2') ปรากฏการณ์นี้แสดงโดยแผนภาพของยูนิทเซลล์ซึ่งอยู่ด้านล่างแนวเส้น 1-1'-2 ด้วยเหตุนี้แนวเส้น 1-1'-2 แสดงถึงการขยายตัวที่เกิดจากการสลับทิศทางของโดเมน ความเครียดในส่วนนี้อาจจะเรียกว่าการสลับของ

ความเครียด หลักจากโดเมนสลับทิศทางเสร็จสมบูรณ์แล้วบริเวณจุดที่ 2 จะยังคงมีการเปลี่ยนแปลงใน ระดับมหภาคของความเครียด (เรียกความเครียดโพสิซีอ์เล็กทริก) ซึ่งเกิดขึ้นที่แนวเส้น 2-2' มีสาเหตุมา จากระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของประจุเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเลื่อนของอะตอมภายใต้ สนามไฟฟ้า หลังจากลดสนามไฟฟ้าลงความเครียดโพสิซีอ์เล็กทริกจะลดลงไปที่จุดที่ 3 และการสลับ ทิศทางของความเครียดเกิดจากการสลับของโดเมนตกค้าง ความเครียดที่จุดที่ 3 เรียกว่า ความเครียด ตกค้าง การเปลี่ยนแปลงของความเครียดโพสิซีอ์เล็กทริกเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของสนามไฟฟ้า อธิบายอย่างง่ายโดยแผนภาพชนิดเซลล์เหนืองวนปีกผีเสื้อ (แนวเส้น 2'-2-3)

ในรูปที่ 8 สภาวะชั่วแบบนี้มีมีความสำคัญสำหรับการใช้งานเพราะชิ้นงานสามารถแสดงลักษณะ ที่เป็นความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น (เช่น พหุติกรรมโพสิซีอ์เล็กทริก) สำหรับสนามไฟฟ้าที่มีค่าต่ำถ้า สนามไฟฟ้าที่จ่ายให้มีทิศทางตรงข้ามกับทิศทางของสนามไฟฟ้า โดเมนจะเริ่มสลับทิศทางกลับมาและการ จัดเรียงของโดเมนจะเริ่มเป็นแบบสุ่ม ซึ่งนำไปสู่การหักล้างของปรากฏการณ์ โพสิซีอ์เล็กทริกแบบย้อนกลับตามแนวเส้น 3-4 ที่จุด 4 เมื่อขนาดของสนามไฟฟ้ามีค่าใกล้เคียงกับค่าของ สนามไฟฟ้าสลับ การจัดเรียงของโดเมนจะเป็นแบบสุ่มเหมือนกับเมื่อเริ่มต้นและความเครียดจะกลับมา มีค่าน้อยที่สุด (ใกล้ศูนย์) ที่บริเวณนี้เรียกว่าการทำให้สูญเสียสภาพการมีขั้ว ถ้าขนาดของสนามไฟฟ้ามีค่า เพิ่มขึ้นโดเมนจะจัดเรียงในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การสลับของความเครียดและ ความเครียดโพสิซีอ์เล็กทริกเริ่มเพิ่มขึ้นอีกครั้ง (แนวเส้น 4-5) การสลับทิศทางของโดเมนจะอิมตัวที่จุด 5 ถ้าขนาดของสนามไฟฟ้ายังเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ความเครียด โพสิซีอ์เล็กทริกแสดงได้ดังแนวเส้น 5-5'



รูปที่ 8 แผนภาพของวงวนรูปปีกผีเสื้อ เส้นประแสดงการเริ่มกระบวนการเกิดโพลาริเซชันของ เซรามิกที่ไม่ได้ทำขั้ว การจัดเรียงของโดเมนแสดงทิศทางของลูกศร

ค่า d_{33}^* คือค่าสัมประสิทธิ์ไพโซโซนิคที่แสดงถึงความสัมพันธ์ในการเกิดโพลาไรเซชันแนวตั้งฉากกับขั้วไฟฟ้าในทิศทาง 3 หรือในแนวตั้งของชิ้นงาน ซึ่งอธิบายได้โดยใช้ปรากฏการณ์ไพโซโซนิคแบบย้อนกลับ ดังสมการ 8

$$S_{\max} = d_{33}^* E_{\max} \quad (8)$$

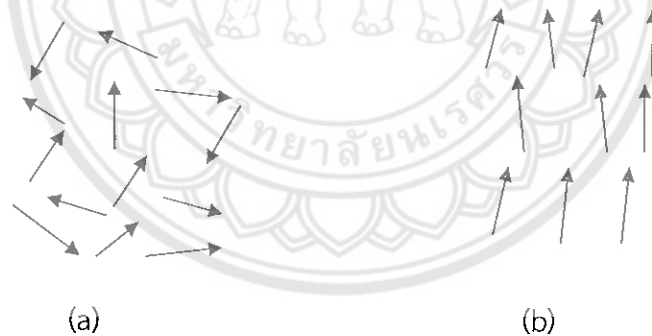
โดยที่ S_{\max} คือ ความเครียดสูงสุด (strain)

d_{33}^* คือ สัมประสิทธิ์ไพโซโซนิคในทิศทาง 3

E_{\max} คือ สนามไฟฟ้าสูงสุด

2.4 โพลาไรเซชัน (Polarization)

เมื่อเราพิจารณาสารเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึกก้อนเล็กๆ ที่มีทิศทางของไดโพลต่างกัน การที่ไดโพลไม่เรียงตัวเป็นระเบียบนี้ทำให้เซรามิกไม่สามารถวัดค่าไพโซโซนิคได้แต่เมื่อมีการให้ สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารตัวอย่าง หรือการสร้างขั้วให้แก่สาร (poling) นี้จะทำให้เกิดโพลาไรเซชัน หรือ ไดโพลภายในเนื้อสารอยู่ในทิศทางใกล้เคียงกัน หรือทิศทางเดียวกันกับทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เข้าไป ดังรูปที่ 9 เพื่อเพิ่มสมบัติการเป็นไพโซโซนิค และสมบัติทางไฟฟ้าด้วย [16]



รูปที่ 9 ไดโพลภายในเนื้อสาร (a) ก่อนทำการ poling และ (b) หลังทำการ poling [16]

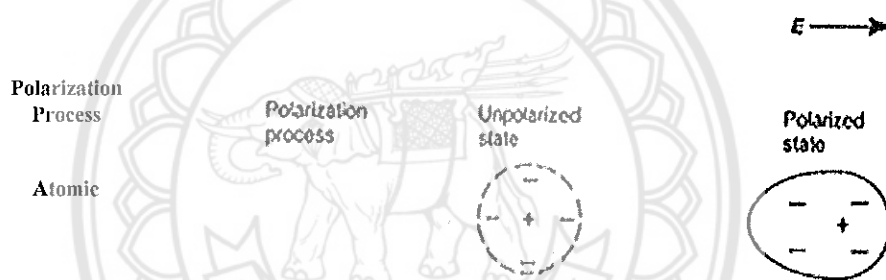
2.5 สารไดอิเล็กทริก (Dielectric Materials)

จากการค้นพบสารไดอิเล็กทริกเป็นครั้งแรกในช่วงปี ค.ศ. 1921 [17] แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) เป็นวัสดุตัวแรกที่ถูกค้นพบซึ่งนิยมนำมาใช้ในการทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า (capacitor) เนื่องจากมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (high relative permittivity) นอกจากนี้ยังพบว่าเลดไททาเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคไททาเนต (PLZT) และเลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) ก็เป็นสารประกอบที่มีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง

ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเติมสารเจือต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติไดอิเล็กทริกให้ดีขึ้นและการเพิ่มค่าอุณหภูมิคูรี (curie temperature หรือ T_c) เพื่อให้เหมาะสมกับช่วงอุณหภูมิที่จะใช้งาน [18]

2.6 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties)

สมบัติไดอิเล็กทริก คือสมบัติของการเป็นฉนวนไฟฟ้าในวัสดุที่เมื่ออยู่ในสภาวะปกติจะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางมวลร่วมกับระหว่างโปรตอนและกลุ่มอิเล็กตรอนที่อยู่ภายใต้แรงยึดของโมเลกุลและแรงยึดของอะตอมภายในเนื้อสารจึงไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระ แต่เมื่อมีสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไปในสารดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลเกิดแรงทางไฟฟ้า เนื่องจากสนามไฟฟ้ากระทำกับโมเลกุลจะทำให้กลุ่มประจุบวกถูกผลักไปในทิศทางของสนาม และกลุ่มประจุลบจะเคลื่อนที่ไปในทิศทางตรงกันข้าม ทำให้โมเลกุลของสารเกิดเป็นโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 10



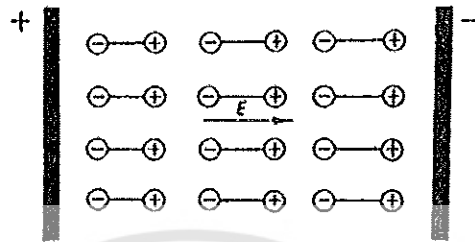
รูปที่ 10 แสดงการเกิดโพลาริซชันของอะตอม [19]

นอกจากนี้ยังมีกรณีของสารไดอิเล็กทริกที่โมเลกุลมีความเป็นขั้วคู่อยู่ก่อนแล้ว เพียงแต่ทิศทางของขั้วคู่นี้มีความไม่เป็นระเบียบดังแสดงในรูปที่ 11



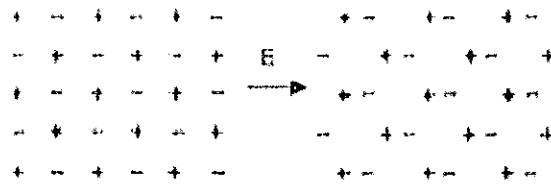
รูปที่ 11 ลักษณะของขั้วคู่ที่วางทิศทางอย่างไม่เป็นระเบียบ [20]

เมื่อมีสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำจะทำให้ขั้วคู่เล็กๆเหล่านี้เกิดการเรียงตัวในทิศทางเดียวกัน
 อย่างเป็นระเบียบ เมื่อพิจารณาผลสารทั้งหมดของสารไดอิเล็กทริกจะเห็นว่าประจุบวกทั้งหมดย้ายห่าง
 ออกจากประจุลบ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าสารไดอิเล็กทริกนั้นถูกโพลารไรซ์ (polarized) ดังแสดงในรูปที่
 12

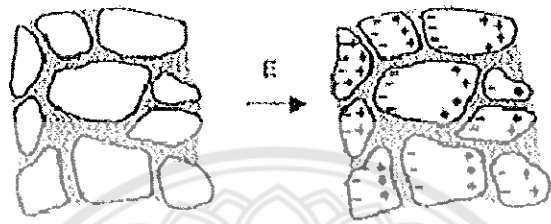


รูปที่ 12 แสดงการเกิดโพลารไรซ์ของสารไดอิเล็กทริก [21]

นอกจากกระบวนการ atomic และ dipole polarizations ที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ยังมี
 กระบวนการ ionic และ space charge polarizations ที่สามารถทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ได้เช่นกัน โดย
 กระบวนการ ionic polarization จะเกิดขึ้นกับวัสดุที่มีพันธะไอออนิกที่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของไอออน
 บวกและไอออนลบไปจากสมดุลของแลตทิซพาราเมเตอร์ในโครงสร้างผลึก เนื่องจากมีสนามไฟฟ้าภายนอก
 เข้ามาเหนี่ยวนำทำให้มีขั้วคู่ สำหรับกรณีกระบวนการ space charge polarization นั้นจะเกิดขึ้นกับ
 วัสดุที่มีขอบเกรน เนื่องจากสนามไฟฟ้าภายนอกมาเหนี่ยวนำทำให้ประจุที่อยู่ในสภาวะสมดุล เกิดการ
 เคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปอยู่ที่บริเวณขอบเกรน ทำให้เกิดขั้วคู่ขึ้น [22] แสดงดังรูปที่ 13



(ก)



(ข)

รูปที่ 13 แสดงกระบวนการเกิดโพลาไรเซชันแบบ (ก) ionic (ข) space charge [19]

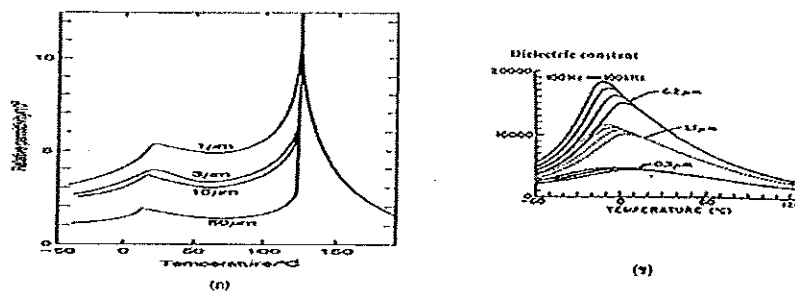
2.7 ผลของโครงสร้างจุลภาคที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กทริก

ภายในเนื้อของวัสดุพวกเซรามิกออกไซด์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วย ผลึกที่มีโครงสร้างที่แน่นอน โดยมีอะตอมเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งเนื้อของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นมาภายหลังจากที่ได้มีการให้ความร้อนที่เหมาะสมแก่วัสดุแล้วปล่อยให้เย็นตัวลง โดยที่ผลึกที่อยู่ภายในเนื้อสารได้รับความร้อนก็จะเกิดการเติบโต ทำให้มีรูปร่างเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ชนกันของขอบผลึกอื่นๆ จนเกิดเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเฉพาะและประกอบไปด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่าเกรน (grain) เรียงตัวเกาะติดกันตลอดทั่วทั้งวัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์เข้ามาช่วย และเรียกบริเวณขอบ หรือรอยต่อที่เกิดจากการเคลื่อนที่เข้ามาชนนี้ว่าขอบเกรน (grain boundaries) ซึ่งจะเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงอะตอมอย่างไม่เป็นระเบียบสูงเมื่อเทียบกับการจัดเรียงอะตอมภายในเกรน ทำให้อะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าและเนื่องจากอะตอมบริเวณนี้จะอยู่แบบค่อนข้าง เป็นอิสระจึงทำให้บริเวณนี้มักมีสิ่งปนเปื้อนเสมอ

ขนาดเกรนของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก จะมีผลอย่างมากกับค่า ϵ_r ของเซรามิกจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่า ϵ_r สามารถเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของเกรนและอุณหภูมิซินเตอร์ที่เปลี่ยนแปลง สำหรับเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา เช่น แบเรียมไททาเนต ซึ่งมีขนาดเกรนประมาณ 1-50 μm

มี รายงานผลการวิจัยจำนวนมากที่แสดงให้เห็นว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีค่า ϵ_r สูงมากกว่าเซรามิกที่ประกอบด้วยเกรนที่มีขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามถ้าขนาดของเกรนมีค่าต่ำกว่า 1 ไมครอนแล้วค่า ϵ_r ของเซรามิกเหล่านี้กลับมีแนวโน้มที่ลดลงจากรูปที่ 13(ก) จะเห็นได้ว่าที่สภาวะพาราอเล็กทริกนั้นค่า ϵ_r จะเป็นไปตามกฎของ Curie - Weiss จากที่ได้กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าขนาดเกรน ของเซรามิกนั้นมีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการนำเซรามิกไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีความพยายาม ที่จะควบคุมขนาดของเกรน เพื่อกำหนดลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกให้มีความเหมาะสมต่อการ แสดงสมบัติทางไดอิเล็กทริกตามที่ต้องการเกิดขึ้นอย่างมากมาย ซึ่งในปัจจุบันมีวิธีการที่นิยมใช้กันอยู่ 2 วิธี หลักคือ

1. การควบคุมขนาดของเกรนด้วยการเลือกใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่เหมาะสม
2. การเจือสารอื่นเข้าไปในสารหลักเพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและโครงสร้างทางจุลภาคของสารให้เหมาะสม
3. ส่วนกรณีของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN นั้น พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับค่า ϵ_r จะตรงกันข้ามกับกรณีของแบเรียมไททาเนต นั่นคือ เมื่อเกรนของเซรามิกมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า ϵ_r จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย [23,24,25] ดังแสดงในรูปที่ 13(ข) นอกจากนี้ยังพบว่าค่า ϵ_r ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆอีก เช่น ปริมาณเฟสไพโรคลอร์ (pyrochlore) ที่มักเกิดขึ้นปะปนกับเฟสของ PMN ซึ่งเฟสปนเปื้อนเหล่านี้จะมีค่า ϵ_r ต่ำมาก เนื่องจากไม่ได้เป็นสารพวกเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้เซรามิกมีค่า ϵ_r ลัพธ์ (สุทธิ) ลดลงจากที่ควรจะเป็น นอกจากนี้ค่าความหนาแน่น (density) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อค่า ϵ_r เป็นอย่างมาก เนื่องจากเซรามิกที่มีค่าความหนาแน่นต่ำจะมีช่องว่างหรือรูพรุนอยู่มาก จึงมีค่า ϵ_0 ของอากาศหรือรูพรุนภายในเซรามิกที่ส่งผลกระทบต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกดังกล่าวทำให้ค่า ϵ_r สุทธิของเซรามิกที่มีความหนาแน่นต่ำมีค่าลดลง ดังนั้นการเตรียมเซรามิกเพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานตามที่ต้องการ จึงต้องมีการพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้องเหล่านี้ด้วย



รูปที่ 14 แสดงผลของขนาดเกรนที่มีต่อค่า ϵ_r ของเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก (ก) แบบธรรมดา เช่น BaTiO_3 [22] และ (ข) แบบรีแลกเซอร์ เช่น PMN [25]

2.8 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก

ในกรณีที่มีการใช้ไฟฟ้ากระแสสลับกับสารไดอิเล็กทริกนั้น ขั้วคู่ทางไฟฟ้าหรือไดโพลในเนื้อสารจะมีการเปลี่ยนแปลงกลับไปมา ซึ่งการที่จะเปลี่ยนได้ช้าหรือเร็วขึ้นขึ้นอยู่กับความถี่ของสนามไฟฟ้าที่ให้ โดยถ้าความถี่สูงเกินไปจะทำให้ไดโพลไม่สามารถปรับตัวให้ทันตามความถี่ทำให้เกิดการหยุดนิ่งของไดโพลเนื่องจากความเฉื่อย เมื่อหยุดนิ่งนานๆจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น (Loss) ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนี้เป็นที่มาของค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss; $\tan \delta$) การใช้งานของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแทบจะทุกชนิดมีความสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้า ดังนั้น การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุจึงมีความจำเป็นอย่างมาก ซึ่งค่าสภาพยอมสัมพัทธ์เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกซึ่งต้องมีคุณสมบัติดังนี้

1. ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง (High dielectric constant) อยู่ในช่วง 200-10000 เทียบกับวัสดุที่เป็นฉนวนมีค่าสภาพยอมสัมพัทธ์สูง 5-100 เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานทางด้านตัวเก็บประจุ
2. มีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ (Low dielectric constant) อยู่ในช่วง 0.1% - 7%
3. มีสภาพความต้านทานทางไฟฟ้าสูง (High specific electric resistivity) มากกว่า $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$
4. สามารถทนการเบรกดาวน์ได้พอสมควร (Moderate dielectric breakdown) ประมาณ 100-120 kV/cm สำหรับเม็ดเซรามิกและประมาณ 500-800 kV/cm สำหรับแผ่นเซรามิกบางๆ

2.9 ประเภทของวัสดุแม่เหล็ก [26]

สถานะแม่เหล็กและวัสดุแม่เหล็กสามารถจำแนกได้เป็น 5 ประเภท ดังนี้

1. วัสดุแม่เหล็กไดอะ รูปร่างที่ 15 จะเห็นได้ว่าสำหรับวัสดุแม่เหล็กไดอะ การให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปจะทำให้ค่า M ติดลบแม่เหล็กไดอะจึงแสดงสมบัติการเป็นแม่เหล็กในทิศต้านกับสนามภายนอกที่ให้เข้าไป จากภาพแสดงให้เห็นว่า เมื่อให้สนามแม่เหล็กในทิศขึ้น โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กไดอะ จะจัดเรียงตัวในแนวชี้ลงต้านกับทิศสนามภายนอก การที่โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแม่เหล็กไดอะเรียงตัวตรงข้ามกับสนามภายนอกสัมพันธ์กับการโคจรของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไป การโคจรของอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนไปและให้สนามแม่เหล็กต้านกับทิศของสนามภายนอก อันที่จริงแล้วสมบัติแม่เหล็กไดอะเกิดขึ้นกับวัสดุทุกชนิดเพียงแต่ความแรงของแม่เหล็กไดอะมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสมบัติแม่เหล็กอื่นๆ ดังนั้นเราจึงสังเกตเห็นสมบัติแม่เหล็กไดอะเฉพาะในวัสดุที่ไม่มีสมบัติแม่เหล็กอื่น ได้แก่ วัสดุที่อิเล็กตรอนเข้าคู่เต็มทุกชั้นในอะตอม เช่น ก๊าซเฉื่อย หรือโลหะบางชนิดอาทิ Cu, Ag, Au, Bi, Be เป็นต้น ค่า χ ของวัสดุแม่เหล็กไดอะมีค่าประมาณ -10^{-5}

2. วัสดุแม่เหล็กพารา เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกกับวัสดุแม่เหล็กพารา ค่าแมกนีโตเซชันจะมีค่าเป็นบวก ความชันของกราฟหรือค่า χ มีค่าประมาณ 10^{-5} - 10^{-4} อะตอมวัสดุแม่เหล็กพารามี



30 ก.ค. 2564

สำนักทดสอบ

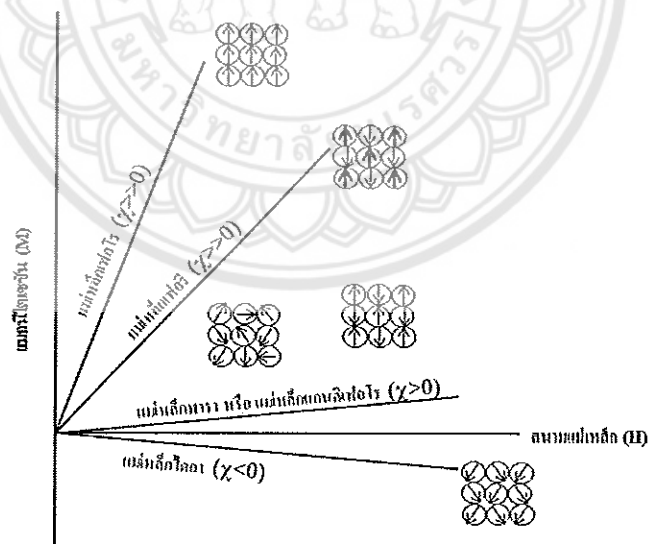
อิเล็กตรอนที่ยังไม่เข้าสู่หลุมเหลืออยู่ ทำให้ในแต่ละอะตอมมีโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ ในขณะที่ยังไม่ได้ให้สนามแม่เหล็ก โมเมนต์แม่เหล็กจะเรียงตัวกันแบบสุ่ม ทำให้สนามแม่เหล็กสุทธิเป็นศูนย์ แต่เมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอก แรงจากสนามแม่เหล็กภายนอกจะพยายามจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวให้ชี้ขนานกับทิศแม่เหล็กภายนอก ดังแสดงในรูปที่ 15 อย่างไรก็ตามเมื่อมีพลังงานความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง (ที่อุณหภูมิห้อง $\sim 300\text{K}$ ก็มีพลังงานความร้อน) โมเมนต์แม่เหล็กจะพยายามเรียงตัวแบบสุ่มเหมือนเดิม อีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวของวัสดุแม่เหล็กพารามีค่าน้อย ทำให้การเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กส่วนใหญ่ตามทิศแม่เหล็กภายนอกไม่เกิดมาก เป็นผลให้ค่า χ มีค่าเป็นบวกแต่น้อยมาก ตัวอย่างวัสดุแม่เหล็กพาราได้แก่ Al, Ca, Cr, Li, Mg, Nb, O, Pt, W เป็นต้น

3. วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โร วัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรให้การตอบสนองสูงมากต่อสนามแม่เหล็กภายนอก ค่า M ที่เกิดขึ้นอาจมีค่ามากกว่า H ภายนอกถึง 1,000 เท่าหรือมากกว่านั้น ทำให้ค่า χ ของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรมีค่าตั้งแต่ $10^2 - 10^4$ เมื่อมองในระดับจุลภาควัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรประกอบไปด้วยอะตอมที่มีอิเล็กตรอนไม่ครบคู่เหลืออยู่เช่นเดียวกับแม่เหล็กพารา ทำให้มีโมเมนต์แม่เหล็กสุทธิ สิ่งที่แตกต่างกันคืออันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวมีค่าสูงมากๆ ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กมีแนวโน้มที่จะชี้ไปในทิศทางเดียวกันเกือบทั้งหมด เมื่อให้สนามแม่เหล็กจากภายนอกเข้าไปเพียงเล็กน้อยจึงสามารถจัดเรียงโมเมนต์แม่เหล็กเกือบทั้งหมดให้ชี้ไปในทิศทางเดียวกับ H ได้ ดังแสดงในรูปที่ 15 สมบัติความเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรจะลดลงตามอุณหภูมิเพราะมีพลังงานความร้อนเข้ามาทำให้โมเมนต์แม่เหล็กเรียงตัวแบบสุ่ม ธาตุบริสุทธิ์ที่ประพฤติเป็นแม่เหล็กเฟอร์โรที่อุณหภูมิห้องมีเพียงสามธาตุเท่านั้นคือ Fe, Co, และ Ni โลหะทั้งสามชนิดนี้และอัลลอยของโลหะเหล่านี้มีความสำคัญมากในการประยุกต์ใช้งานทางแม่เหล็ก สมบัติอีกประการหนึ่งของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์โรที่มีความสำคัญมากคือ ฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) หมายความว่าหากทำการลดสนามแม่เหล็ก H ลงค่า M ไม่ได้ลดลงตามไปด้วยแบบเชิงเส้นตรง และไม่ได้กลับตามเส้นทางเดิมเข้าสู่ศูนย์แต่ M ยังมีค่าหลงเหลือแม้ H จะเป็นศูนย์แล้วก็ตามสมบัตินี้เป็นสมบัติที่สำคัญมากเพราะทำให้เราสามารถมีแท่งแม่เหล็กถาวรไว้ใช้ได้ สามารถเหตุของฮิสเทอรีซิสเกิดจากการเคลื่อนที่ของผนังโดเมนแม่เหล็ก

4. วัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โร ถ้าพิจารณาเพียงสมบัติมหภาคหรือการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกเราจะไม่เห็นความแตกต่างระหว่างวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โรกับวัสดุแม่เหล็กพาราทั้งสองชนิดมีค่า χ เป็นบวกเพียงเล็กน้อยและมีสมบัติแม่เหล็กอื่นๆ ที่คล้ายกันมาก แต่หากพิจารณาการจัดเรียงตัวของโมเมนต์แม่เหล็กจะเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจน ในขณะที่วัสดุแม่เหล็กพาราโมเมนต์แม่เหล็กที่จัดเรียงตัวกันแบบสุ่ม โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแอนติเฟอร์โรจะมีการมีการ

จัดเรียงตัวกันแบบเป็นระเบียบที่สูงมากดังรูปที่ 15 โดยโมเมนต์แม่เหล็กที่อยู่ติดกันจะชี้ในทิศตรงกันข้าม ทำให้เมื่อยังไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก แมกนีโตเซชันรวมจะมีค่าเป็นศูนย์เมื่อให้ H ภายนอกในทิศขึ้น โมเมนต์แม่เหล็กของวัสดุแอนติเฟอร์โรก็พยายามเรียงตัวตามทิศแม่เหล็ก หากแต่พลังงานของการเรียงตัว เป็นระเบียบในทิศตรงข้ามกันมีค่าสูงมากทำให้โมเมนต์แม่เหล็กส่วนใหญ่จัดเรียงตัวตามทิศ H ภายนอกได้ เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งเป็นสาเหตุของการที่ค่า χ เป็นบวกแต่มีค่าน้อย ตัวอย่างของวัสดุแอนติเฟอร์โร เช่น IrMn, PtMn, CrO เป็นต้น

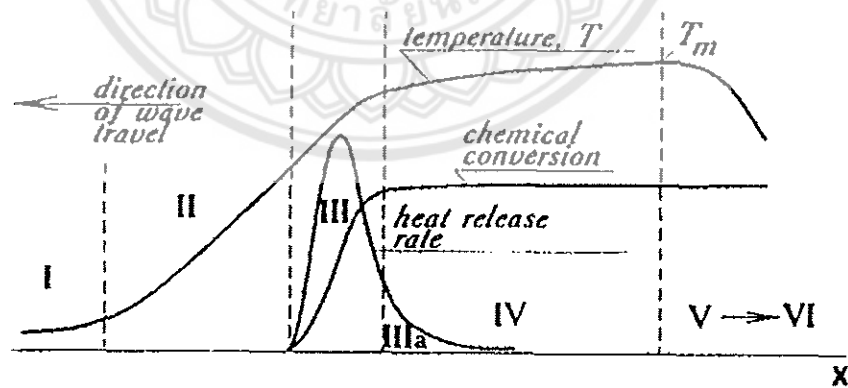
5. วัสดุแม่เหล็กเฟอร์รี (รูปที่ 15) สมบัติมหภาคของวัสดุแม่เหล็กเฟอร์รีคล้ายกับเฟอร์โร คือมีการตอบสนองต่อสนามแม่เหล็กภายนอกที่สูงให้ค่า χ เป็นบวกที่มีค่ามาก นอกจากนั้นยังเกิดฮิสเทอรีซิสได้เหมือนกันอีกด้วย แต่ถ้ามองกันในระดับจุลภาค วัสดุแม่เหล็กเฟอร์รีคล้ายกับวัสดุแม่เหล็กแอนติเฟอร์โรมากกว่า วัสดุแม่เหล็กเฟอร์รีประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุหรือไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดที่เรียงตัว ให้มีเพื่อนบ้านใกล้ที่สุด (nearest neighbor) เป็นอีกชนิดหนึ่ง โมเมนต์แม่เหล็กมีการจัดเรียงตัวแบบเป็น ระเบียบในทิศตรงกันข้ามแต่เนื่องประกอบด้วยอะตอมมากกว่าหนึ่งชนิดและโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอม แต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากันทำให้การหักล้างของโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมแต่ละชนิดไม่เป็นศูนย์ จึงเกิด โมเมนต์แม่เหล็กสุทธิขึ้น ขนาดของ M ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของโมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละชนิดต่างกัน เท่าไหร่ ดังอย่างวัสดุเฟอร์รีเช่น สารประกอบเฟอร์ไรต์ MFe_2O_3 เป็นต้น



รูปที่ 15 กราฟการตอบสนองต่อแม่เหล็กภายนอกของวัสดุแม่เหล็กชนิดต่างๆ

2.10 เทคนิคการเผาไหม้

การเตรียมผงด้วยวิธีการการเผาไหม้ เป็นการใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟอร์โรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมา (ในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ.1950-1960 สำหรับของเหลว) ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างจลนพลศาสตร์พื้นภาคของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ ได้ดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 แสดงการเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้

ช่วงที่หนึ่งเป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สองเป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะไม่มีการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สามเป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้ คือ ส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้างสุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการเป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟส โครงสร้าง เงื่อนไข และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ

2.11 การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

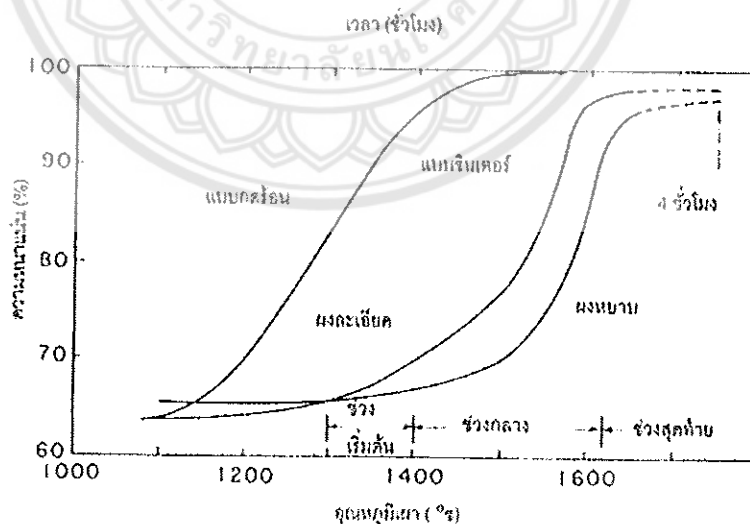
การซินเตอร์ (sintering) คือ กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็งที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่าง ๆ ที่มีจะเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้น หมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูปไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่างๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{gb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวมๆซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้อนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูงหรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [27]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่นตัวอย่าง

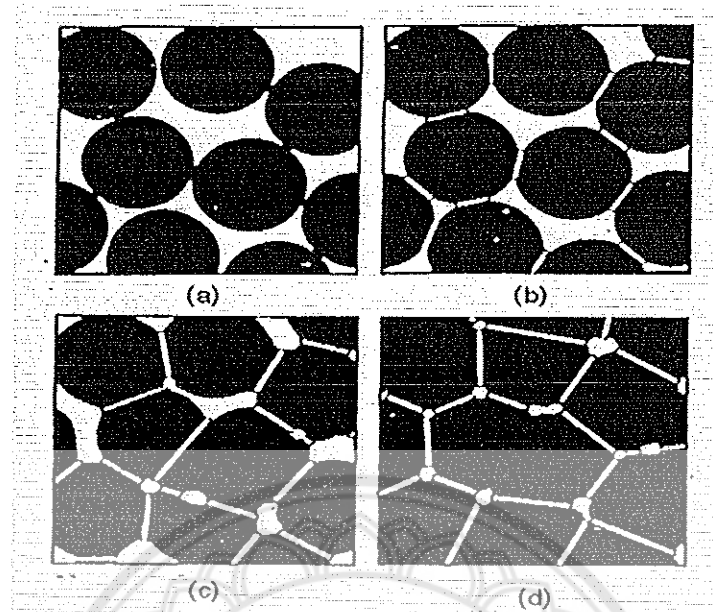
ของพฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid-state sintering) ทัวๆไปที่แสดงดังรูปที่ 17 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการที่อนุภาคผงมีการแพคตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 18 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมๆกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆอย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง (รูปที่ 18 (c))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย (final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อยๆถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆโดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 18 (d)



รูปที่ 17 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งทัวๆไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา



รูปที่ 18 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

- (a) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป
- (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
- (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ
- (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว

การซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลว (liquid phase sintering) เป็นกระบวนการเผาซินเตอร์ที่มีองค์ประกอบหนึ่งของวัสดุเกิดการหลอมเหลวขึ้นจนกลายเป็นของเหลวในระหว่างที่มีการซินเตอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการอันหนึ่งที่น่าิยมใช้ในการผลิตเซรามิกด้วยการใช้อุณหภูมิเผาซินเตอร์ที่ต่ำลง เนื่องจากโดยปกติแล้ววัสดุพวกเซรามิกส่วนใหญ่จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมากบางชนิดอาจสูงถึงประมาณ 1300 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องมีการใช้พลังงานที่สูงมากในการเผาซินเตอร์ผลิตภัณฑ์เหล่านี้และมีเตาไฟอยู่ไม่กี่ประเภทที่สามารถใช้งานภายใต้เงื่อนไขนี้ได้ นอกจากนี้ยังเป็นการเสี่ยงต่อการเกิดปัญหาเรื่องปฏิกิริยาระหว่างสารในภาชนะที่หลอมตัวกับภาชนะเองได้ง่ายอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเทคนิคการผลิตเซรามิกเหล่านี้ที่อุณหภูมิต่ำลงด้วยการใช้สารช่วยหลอมหรือฟลักซ์ (fluxes) ซึ่งเป็นอนุภาคผงที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่ช่วยให้ชิ้นงานเกิดการหลอมเหลวที่ต่ำกว่าสารองค์ประกอบหลักของผลิตภัณฑ์มาก จึงเกิดเป็นเฟสที่เป็นของเหลวให้เคลื่อนย้ายที่ในระหว่างการซินเตอร์ได้รวดเร็วยิ่งขึ้นกระบวนการซินเตอร์แบบมีเฟสของเหลวมีอยู่สองระบบคือ

1. ระบบที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์ จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นและคงสภาพอยู่ตลอดช่วงของการซินเตอร์และเมื่อชิ้นงานเริ่มเย็นตัวลงเฟสที่เป็นของเหลวนี้จะเกิดการแข็ง ตัวแยกเฟสอยู่ในชิ้นงาน

2. ระบบที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจนกระทั่งถึงอุณหภูมิของการซินเตอร์จะมีเฟสที่เป็นของเหลวเกิดขึ้นแล้วค่อยๆหายไปซ้ำๆด้วยการละลายลงไปอยู่ในเมทริกซ์ของชิ้นงาน กระบวนการซินเตอร์ที่มีเฟสของเหลวประกอบด้วย 4 ระยะหลักดังนี้

1. ระยะที่อนุภาคมีการจัดเรียงตัวกันใหม่ (particle rearrangement stage) หลังจากที่มีการหลอมเหลวเกิดขึ้นอนุภาคของแข็งจะถูกแรงดันรูเล็กจากของเหลวดึงเข้าหากัน ทำให้ชิ้นงานเกิดการหดตัวอย่างรวดเร็ว และมีการกำจัดรูพรุนออกไปจากชิ้นงาน

2. ระยะที่อนุภาคมีการแยกออกจากกันแล้วเกิดการตกตะกอนซ้ำ (dissolution reprecipitation stage) มีหลายกรณีที่อนุภาคของแข็งสามารถละลายในเฟสที่เป็นของเหลวได้ในระดับหนึ่ง ซึ่งความโค้งของอนุภาคของแข็งและความดัน ณ จุดสัมผัสระหว่างอนุภาคของแข็งจะช่วยให้เกิดมีการแยกออกจากกันของอนุภาคได้ เมื่อเกิดมีการละลายขึ้น ตัวถูกละลายจะแพร่เข้าสู่จุดที่มีความโค้งตรงกันข้ามภายในโครงสร้างจุลภาค และเกิดการ ตกตะกอนจนทำให้เกรนบริเวณดังกล่าวมีขนาดโตขึ้นซึ่งตัวที่ตกตะกอนอาจจะไม่ได้เป็นตัว เดียวกันกับอนุภาคของแข็งเริ่มต้นก็ได้แต่อาจจะเป็นตัวใหม่ที่มีองค์ประกอบของทั้งที่ได้จาก เฟสที่เป็นของแข็งและที่เป็นของเหลวอยู่ร่วมกัน ซึ่งการตกตะกอนในลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้ปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในระบบลดลงขณะที่มีการตกตะกอน

3. ระยะที่ของเหลวมีการสมานลักษณะ (liquid assimilation) ในบางกรณีของเหลวจะเข้าไปปะปนอยู่ร่วมกับเฟสที่เป็นของแข็งได้โดยตรงด้วยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรืออาจจะเข้าไปแทรกอยู่ด้วยแรงกล จนทำให้เกิดการเป็นของแข็งที่อยู่ในรูปของสารละลายของแข็งที่เกิดจากการดูดซับของเหลวหรือเกิดเฟสใหม่ที่ตกผลึกมาจากสารที่เกิดการหลอม

4. ระยะที่มีการเติบโตของเกรนในสถานะของแข็ง (solid state grain growth stage) เมื่อของเหลวถูกรีดออกมาจากอนุภาคที่อัดกันแน่นหรือมีการแพร่ซึมเข้าไปอยู่ภายในของแข็งจะทำให้เกิดมีขอบเกรนปรากฏขึ้นมา ซึ่งถ้าหากระบบยังมีการซินเตอร์อยู่ก็จะมีพฤติกรรมการเติบโตของเกรนเป็นขั้นตอนหลักที่คอยควบคุมพฤติกรรมของการซินเตอร์ต่อไป

2.12 การบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling)

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่เป็นที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่ง ในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับ

ห้องปฏิบัติการมักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารก้ำจัดเศษพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับ การบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำหรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัตถุดิบที่ต้องการจะลดขนาดหรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่น ๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วย หล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบดโดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนของ องค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบดให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมี การเคลื่อนที่คล้าย ๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เลียงกันแล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง (รูปที่ 19) จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาค ของวัตถุดิบมีขนาดลดลง เนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบดถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับ ผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่าง ๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง การเกิด สิ่งเจือปนก็อาจจะเกิดขึ้นในขั้นตอนเหล่านี้เช่นกันไม่ว่าจะเป็นชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบดที่สึก กร่อนหลุดปะปนเข้ามาด้วย [28,29]



รูปที่ 19 ภาพตัดขวางแสดงองค์ประกอบหลักของการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) และแสดง ลักษณะพฤติกรรมการบดย่อยแบบเลื่อนหล่นกันไป (cascading)

2.13 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษา เกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆทั้งในเชิงคุณภาพและ ปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิจาาระบบโครงสร้าง

ผลึก รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1–100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [30]

1. ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกหรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆของอะตอมมีค่าสูงขึ้น เกิดภาวะเข้าสู่สภาวะที่ไม่เสถียรของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

(1) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆหรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมแล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้นและจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นใน ด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆจึงมีพลังงานเฉพาะค่า

(2) รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุดถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอมอิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนของกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 20



รูปที่ 20 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบริกก็ได้ยั้งลำรังสีเอกซ์แคบ ๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (9)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็มรังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (10)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มากสำหรับการศึกษาที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะ เมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เราจะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้น ๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หาชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้น ๆ อีกด้วย การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c , a และค่าอัตราส่วน c/a สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจากเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (11)

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (12)$$

ในระบบเทตระโกนัลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการที่ (11) เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13)$$

หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (14)$$

สำหรับเลตโททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน c/a ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (14)

$$\frac{c}{a} = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (15)$$

2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมากเข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิว ของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้ความเข้มของเงาแตกต่างกัน [34]

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

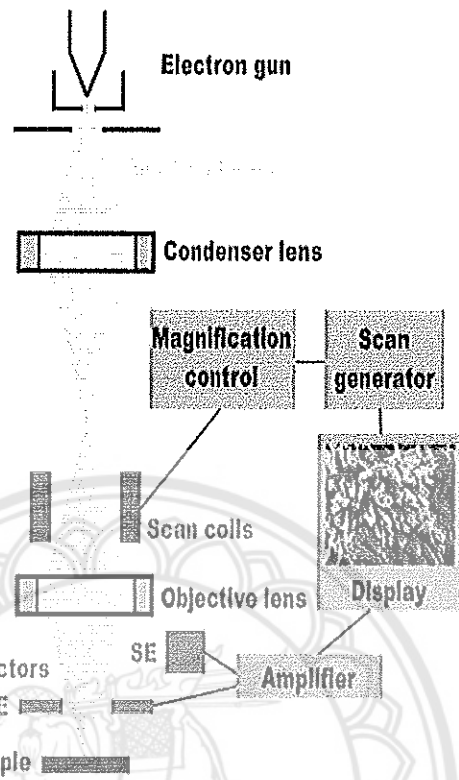
อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่ง ด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลท์หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถ

กำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆที่เกิดขึ้น คือ

(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

(2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสถิตของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ



รูปที่ 21 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิใช้ ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

2.15 การหาความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่น หมายถึงค่ามวลต่อปริมาตรของวัสดุ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ หน่วยของ ค่าความหนาแน่น สามารถเป็นกรัมต่อมิลลิลิตร, กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร, ปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต, กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น สำหรับส่วนที่จะได้กล่าวถึงต่อไปนี้จะใช้ในหน่วยของกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งมีความสำคัญทางด้านเซรามิกอย่างยิ่ง คือการอาศัยค่าความหนาแน่นเป็นตัวชี้วัดถึงประสิทธิภาพในการอัดแน่นตัวของวัสดุในระหว่างขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณนั้นยังสามารถนำไปสู่การหาค่าความพรุนของวัสดุได้อีกด้วย

การหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานนั้นอาศัยหลักการของอาร์คิมิดีสที่กล่าวไว้ว่า “เมื่อจุ่มของแข็งลงในของเหลวจะมีแรงพยุงเกิดขึ้นบนของแข็งนั้น โดยแรงพยุงที่เกิดขึ้นจะมีค่าเท่ากับน้ำหนักของของเหลวที่ถูกแทนที่ด้วยปริมาตรของของแข็ง” วิธีการนี้ทำได้โดยการหาค่ามวลของวัตถุในอากาศและขณะที่จุ่มอยู่ในของเหลว

$$\text{ความหนาแน่น } \rho = \frac{w_a}{w_a - w_{fl}} \cdot \rho_{fl} \quad (16)$$

เมื่อ ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ρ_{fl} คือ ค่าความหนาแน่นของของเหลว มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

w_a คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัม

w_{fl} คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นงานในของเหลว มีหน่วยเป็นกรัม

ส่วนการหาค่าความหนาแน่นของของเหลวในกรณีที่เราทราบปริมาตรที่แน่นอนของของแข็งลงไป สามารถหาได้จาก

$$\rho_{fl} = \frac{G}{V} \quad (17)$$

โดยที่ G คือ แรงพยุงที่เกิดขึ้นกับของแข็ง (หน่วยเป็นกรัม) หาได้จากน้ำหนักของชิ้นงานในอากาศ ลบด้วยน้ำหนักของชิ้นงานในของของเหลว

V คือ ปริมาตรของของแข็งที่จุ่มลงในของเหลว มีหน่วยเป็นลูกบาศก์เซนติเมตร

สำหรับการหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ [(relative density): ρ_r] สามารถคำนวณหาได้ตามสมการที่ (17)

$$\rho_r(\%) = \left(\frac{\rho_b}{\rho_{th}} \right) \times 100 \quad (18)$$

- ρ_r คือ ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์
- ρ_b คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
- ρ_{th} คือ ค่าความหนาแน่นในทฤษฎีของสาร มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. บิสมัทไนเตรต ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5%
2. โซเดียมไนเตรต (NaNO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
3. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
4. ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
5. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
6. นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ความบริสุทธิ์ 99.5 %
7. ไกลซีน ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)
8. สารละลายเอทานอล (Ethanol absolution) ความบริสุทธิ์ 99.7%

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วย
วงจร
อิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียด 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ Memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิในการอบสูงสุด 200 องศา
เซลเซียส
3. กระจกปอลาสติกที่ใช้ในการผสมสารทำด้วยโพลีเมอร์และมีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่าน
ศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร ความสูง 10.7 เซนติเมตร
4. เม็ดบดย่อยทรงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 250 เม็ด)
5. เครื่องผสมบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling)
6. แผ่นความร้อน (Hot plate) สำหรับใช้ในการทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับคนสารให้เข้ากัน
8. ซ้อนตักสาร
9. บีกเกอร์ขนาด 250 ซีซี
10. บีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
11. กระดาษฟอยล์ (Foil)

12. แม่พิมพ์ (Punch and die) ใช้ในการขึ้นรูปเซรามิก
13. เครื่องอัดไฮดรอลิกสำหรับขึ้นรูปเซรามิก อัดแรงดันได้สูงสุด 1000 kg/cm^2
14. เตาเผาสาร

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในวิเคราะห์

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
3. เครื่องวัดสมบัติไดอิเล็กทริก Agilent 4263B LCR Meter
4. เครื่องวัดสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก a computer controlled modified Sawyer-Tower circuit และ S-E loop ขอความอนุเคราะห์จาก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
5. เครื่องวัดเพอร์โรแมกเนติก Vibrating Sample Magnetometer (Lakeshore VSM7410) ขอความอนุเคราะห์จาก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

3.4 วิธีทำการทดลอง

ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกและเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 \text{ mol\%}$ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก

1. ชั่งสารตั้งต้นประกอบด้วย บิสมัทไนเตรต ($\text{Bi}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), โซเดียมไนเตรต (NaNO_3), โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3), ลิเทียมคาร์บอเนต (Li_2CO_3), ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2), และนิกเกิลออกไซด์ (NiO) ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ โดยแทนที่ Ni ในอัตราส่วน 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 mol% ตามลำดับ
2. นำสารที่ผ่านการชั่งจากข้อ 1 มาผสมในกระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 250 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 250 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้การผสมสารให้ผสมกันดียิ่งขึ้น จากนั้นนำกระป๋องไปวางบนเครื่องบดย่อยแบบบอล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 24 ชั่วโมง นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลแต่ละกระป๋องเทลงในตะแกรงลวดที่วางอยู่บนบีกเกอร์ เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล จากนั้นแยกเอทานอลออกโดยใช้ Hot plate
4. เมื่อแยกเอทานอลออกจากสารแล้ว จึงนำไปอบในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

5. นำสาร BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ mol% ที่ผ่านการอบแห้งแล้ว มาทำการบดอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

6. นำผงผลึกที่ผ่านการบดในแต่ละชนิดมาผสมเกล็ดจีน โดยอัตราส่วน สารตั้งต้น : เชื้อเพลิง (เกล็ดจีน) เป็น 1 : 1.083 โดยโมล จากนั้นก็นำสารที่ผสมเกล็ดจีนใส่ในถ้วยอะลูมินาแล้วนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิเป็น 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาค ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตอนที่ 2 การเตรียมเซรามิก

1. เตรียมเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ mol% โดยการนำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์จากตอนที่ 1 มาใส่กระป๋องพลาสติกที่มีเม็ดบอลขนาด 7 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร และผสม PVA ลงไปเป็นปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปบดย่อยบนเครื่องบดย่อยแบบบอล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2. เมื่อครบ 12 ชั่วโมงแล้ว นำสารที่อยู่ในกระป๋องบอลเทลงในตะแกรงสวดที่วางอยู่บนปีกเกอร์ เพื่อแยกของที่ผสมออกจากเม็ดบอล แยกเอาเอทานอลออกโดยใช้แผ่นความร้อน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. นำสารที่อบเสร็จในแต่ละชนิดมาบดย่อยอย่างหยาบโดยใช้ครกหยก (Agate) เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีขนาดที่สม่ำเสมอ

4. นำผงผลึก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ mol% ที่ผ่านการผสม PVA และบดย่อย มาอัดขึ้นรูปให้เป็นรูปเหรียญทรงกระบอก โดยใช้แม่พิมพ์โลหะที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ผงผลึกในปริมาณ 1.2 กรัม ใช้ค่าความดันในการอัดขึ้นรูปเป็น 80 MPa ในการอัดขึ้นรูป 1 ครั้ง

5. นำชิ้นงานแต่ละชนิดที่ผ่านการขึ้นรูปมาเรียงไว้ในถ้วยอะลูมินาที่มีฝาปิด โดยใส่ผงอะลูมินาด้านล่าง แล้วค่อยวางชิ้นงานลงไป จากนั้นก็นำผงอะลูมินากลับทับอีกครั้ง

6. เผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

7. นำเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ mol% ที่ผ่านการเผาขึ้น
เตอร์ไปศึกษาโครงสร้างเฟส โครงสร้างจุลภาคสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทาง
แม่เหล็ก

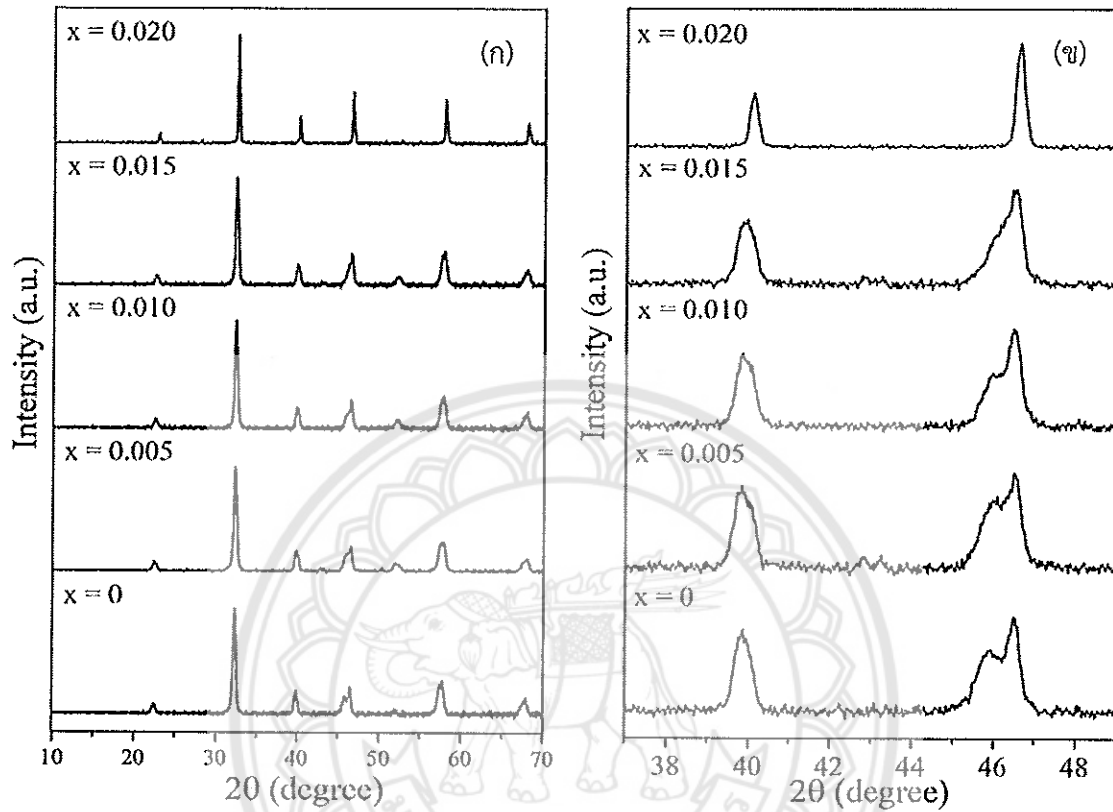


บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ของเซรามิก BNKLT-xNi

รูปที่ 22 (ก)-(ข) แสดงแบบรูปการเลี้ยวเบนของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ x เป็น 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 mol% โดยมีเงื่อนไขของอุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากรูปพบว่าเซรามิกแสดงเฟสเดี่ยวเพอรอฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง (22(a)) โดยทั่วไปลักษณะเฉพาะของโครงสร้างรอมโบอีตรัล (JCPDS หมายเลข 36-0340) แสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (003)/(021)_R และพีกเดี่ยวของระนาบการเลี้ยวเบน (202)_R ที่มุมประมาณ 40° และ 46° ตามลำดับ ในขณะที่ลักษณะเฉพาะของโครงสร้างเทตระโกนัล (JCPDS หมายเลข 36-0339) แสดงพีกเดี่ยวของระนาบเลี้ยวเบน (111)_T ที่มุมประมาณ 40° และ แสดงพีกคู่ของระนาบเลี้ยวเบน (002)/(200)_T ที่มุมประมาณ 46° จากการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุมประมาณ 40° และ 46° ดังแสดงในรูปที่ 22 (ข) พบว่า ที่มุมประมาณ 40° พีกการเลี้ยวเบนของเซรามิก BNKLT-ONi แสดงความกว้างของพีกซึ่งสันนิษฐานว่าเกิดพีกคู่ของระนาบเลี้ยวเบน (003)/(021)_R ขึ้น และค่อยๆ แหลมคมขึ้นชี้ให้เห็นถึงความเป็นเทตระโกนัลที่เพิ่มขึ้นเมื่อ x มากขึ้น ในขณะที่มุมประมาณ 46° แสดงพีกคู่ของระนาบการเลี้ยวเบน (002)/(200)_T ค่อยๆ รวมกันเมื่อปริมาณ x มากขึ้น ชี้ให้เห็นถึงความเป็นรอมโบอีตรัลที่มากขึ้น จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่างรอมโบอีตรัลและเทตระโกนัลในทุกตัวอย่าง



รูปที่ 22 แบบรูปการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNKLT-xNi ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM) ขนาดเกรนเฉลี่ยและความหนาแน่นของเซรามิก

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก BNKLT-xNi เมื่อ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$ mol% ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเกรนเซรามิกมีรูปร่างหลายเหลี่ยมในทุกตัวอย่าง รูปที่ 23 (ก) เซรามิก BNKLT-0Ni แสดงลักษณะเกรนที่ค่อนข้างเป็นเหลี่ยม ขนาดของเกรนค่อนข้างเล็กและมีรูพรุนจำนวนมาก เมื่อเพิ่มปริมาณของ x เป็น 0.005 และ 0.010 เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น (ตารางที่ 1) การกระจายของขนาดเกรนลดลงและเห็นขอบเกรนได้อย่างชัดเจน โดยขนาดเกรนเฉลี่ยมีขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อ x มีปริมาณเป็น 0.010 (แสดงดังรูปที่ 23(ค)) จากนั้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นขนาดเกรนเฉลี่ยลดลง ดังแสดงในตารางที่ 1 เมื่อปริมาณ x เป็น 0.015 เกิดรูพรุนขึ้นในโครงสร้างจุลภาค ขอบเกรนบางส่วนไม่ชัดเจนเกิดการกระจายของขนาดเกรนในช่วงกว้าง เมื่อ $x = 0.020$ เกรนมีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด โดยมีบางเกรนที่มีขนาดใหญ่มากจึงเกิดการกระจายตัวของขนาดเกรนอย่างเห็นได้ชัด และเกิดรูพรุนขึ้นในบางบริเวณ



4.3 สมบัติทางกายภาพของเซรามิก BNKLT-xNi

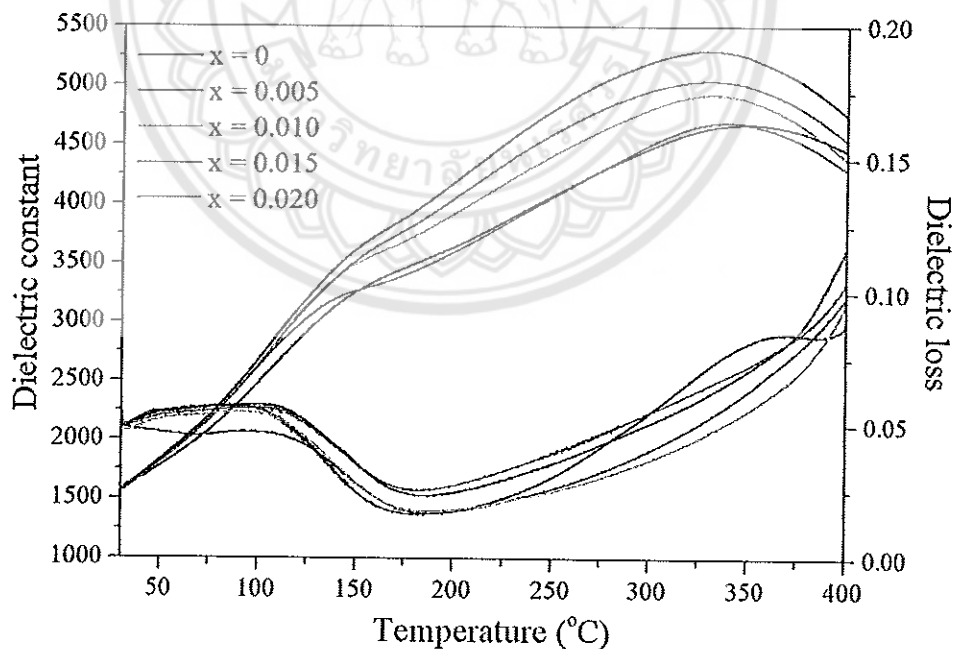
เมื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 mol% พบว่าค่าความหนาแน่น เซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการแทนที่ Ni ลงไปในตำแหน่ง B โดยเซรามิก BNKLT-0.010Ni มีความหนาแน่นสูงที่สุดดังแสดงในตารางที่ 1 ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM รูปที่ 23 (b) ซึ่งมีการฉีกตัวสูงสุด ขอบเกรนความคมชัดมากที่สุด และรูพรุนน้อยที่สุด

ตารางที่ 1 ขนาดเกรนเฉลี่ยและค่าความหนาแน่นของเซรามิก BNKLT-xNi

ตัวอย่าง	ขนาดเกรนเฉลี่ย (nm)	ความหนาแน่น (g/cm^3)
BNKLT-0Ni	440	5.74
BNKLT-0.005Ni	590	5.83
BNKLT-0.010Ni	680	5.87
BNKLT-0.015Ni	620	5.85
BNKLT-0.020Ni	530	5.80

4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi

ผลการวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ) และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิก BNKLT-xCo ที่ปริมาณ $x = 0, 0.005, 0.010, 0.015$ และ 0.020 mol% ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ไม่ผ่านการให้สนาม ที่ความถี่ 1 กิโลเฮิร์ต (kHz) จากอุณหภูมิห้องถึง 400 องศาเซลเซียส แสดงในรูปที่ 24 พบว่าเซรามิก BNKLT แสดงพีค 2 พีคอย่างชัดเจน ซึ่งพีคแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ (T_{FA}) ~ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เซรามิกเกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมหรือเกิดวิวัฒนาการจากเฟสรวมโบฮีตรัล (R3c) ไปเป็นเฟสเทอร์โกนัล (P4bm) ของบริเวณนาโน และพีคที่ 2 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (T_{SA}) ~ 350 องศาเซลเซียส คืออุณหภูมิที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด [35] จากรูปพบว่าเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ค่า T_{FA} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อาจเกิดเนื่องมาจากการบิดเบี้ยวของแลตทิซและช่องว่างภายในหน่วยเซลล์ ในขณะที่ T_{SA} ลดลงจาก 351 ถึง 320 องศาเซลเซียส เมื่อปริมาณ x เพิ่มจาก 0 ถึง 0.010 จากนั้น T_{SA} เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 2) นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณ x ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง (ϵ_r ที่อุณหภูมิ T_r) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเห็นว่าปริมาณ Ni ไม่ส่งผลต่อค่า ϵ_r (~ 1650) แต่สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุด (ϵ_m) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 4680 เป็น 5300 เมื่อ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.015 จากนั้นลดลง แสดงดังตารางที่ 2



รูปที่ 24 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol%

ตารางที่ 2 สมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol%

ตัวอย่าง	T_{FA} (°C)	T_{SA} (°C)	ϵ_m	$\tan \sigma$ ที่ T_{SA}
BNKLT-0Ni	150	351	4680	0.08
BNKLT-0.005Ni	140	330	4680	0.07
BNKLT-0.010Ni	147	320	4800	0.05
BNKLT-0.015Ni	152	325	5300	0.07
BNKLT-0.020Ni	154	328	5000	0.07

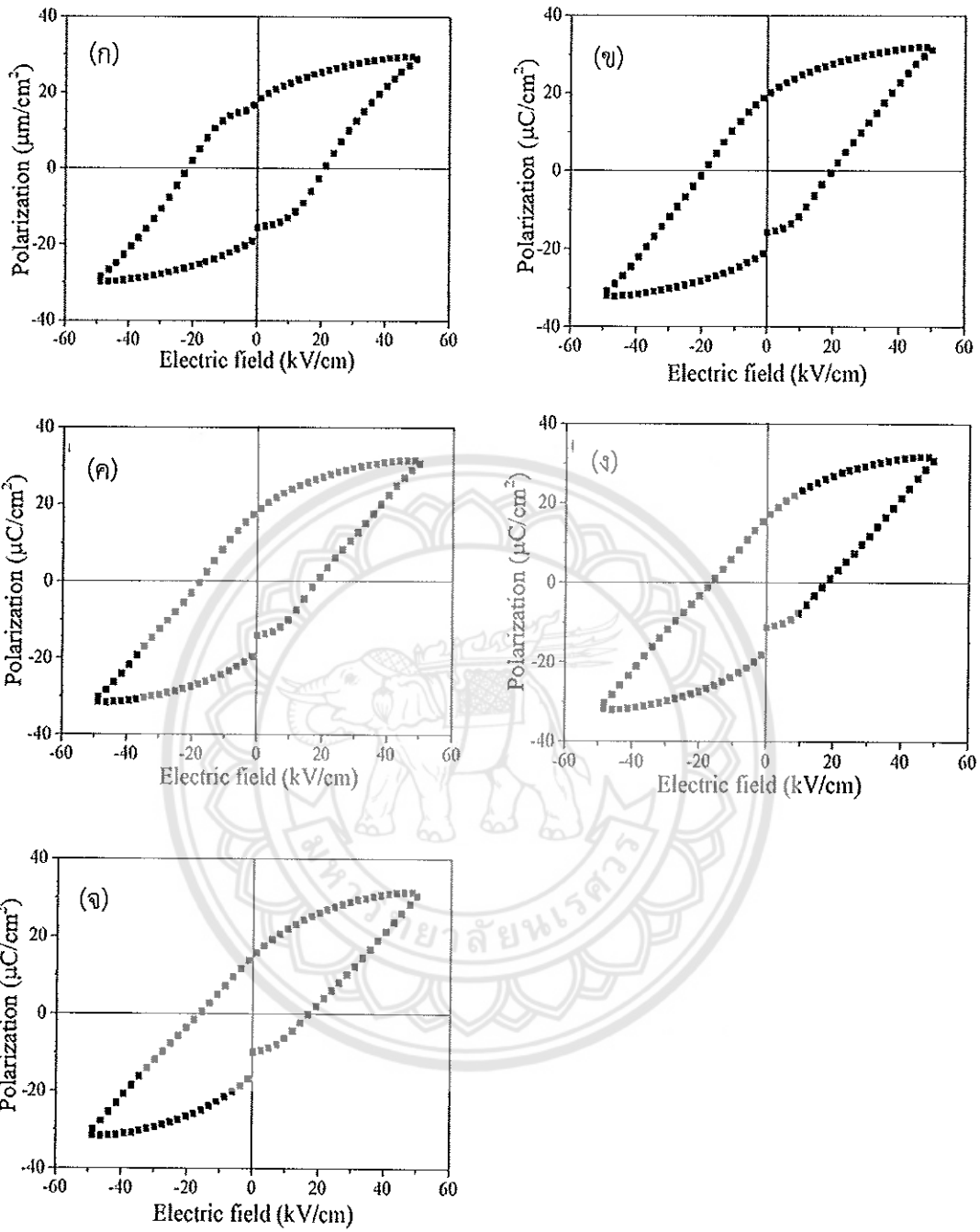


4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi

รูปที่ 25 (ก)-(จ) แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol% โดยใช้สนามในการวัด 50 kV/cm พบว่าลักษณะของวงวนฮีสเทอรีซิส (P-E loops) มีลักษณะอิมิตัวซึ่งแสดงถึงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติในทุกตัวอย่าง และจากการวิเคราะห์ค่าสภาพขั้วคงค้างของโพลาริเซชัน (remnant polarization; P_r) และค่าสนามไฟฟ้าสบล้าง (coercive field; E_c) ของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol% พบว่าค่า P_r เพิ่มขึ้นจาก $18.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เป็น $19.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 mol% เป็น 0.005 mol% จากนั้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นค่า P_r มีแนวโน้มลดลง แสดงดังตาราง 5 เมื่อพิจารณาค่า E_c ของเซรามิก BNKLT-xNi พบว่าค่า E_c ลดลงเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 21.3-16.5 kV/cm เมื่อปริมาณ x เป็น 0 ถึง 0.020 mol% (ตารางที่ 5)

ตารางที่ 3 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol%

ตัวอย่าง	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BNKLT-0Ni	18.5	21.3
BNKLT-0.005Ni	19.7	20.1
BNKLT-0.010Ni	18.9	19
BNKLT-0.015Ni	16.7	18.2
BNKLT-0.020Ni	15.1	16.5



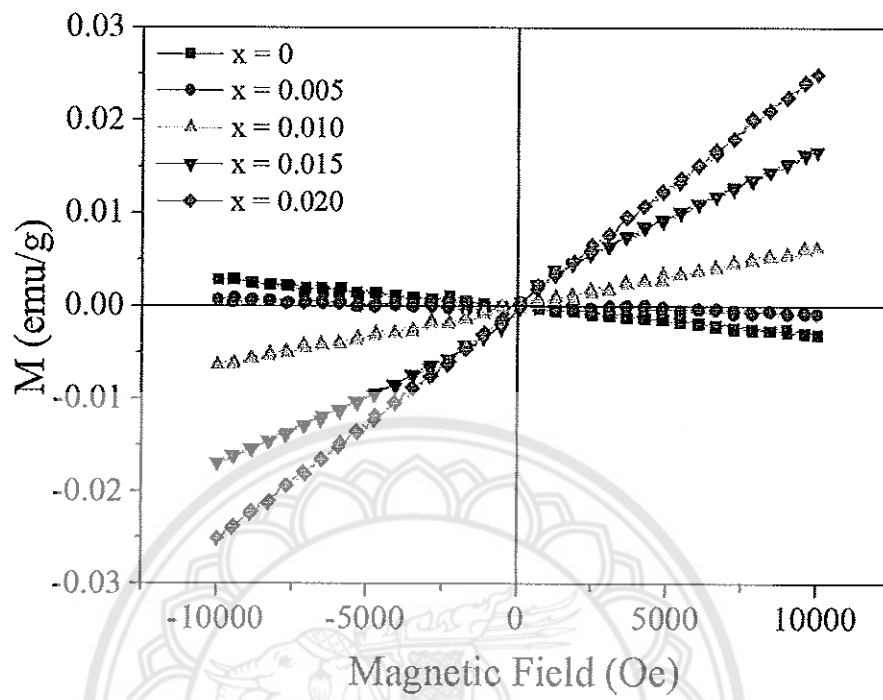
รูปที่ 25 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิก BNKLT-xNi; (a) BNKLT-0Ni (b) BNKLT-0.005Ni (c) BNKLT-0.010Ni (d) BNKLT-0.015Ni (e) BNKLT-0.020Ni

4.6 ผลการวิเคราะห์สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol%

เส้นโค้งแม่เหล็ก M-H ของเซรามิก BNKLT-xNi ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol% โดยวัดที่อุณหภูมิ 50 เคลวิน ภายใต้สนามแม่เหล็ก 10000 Oe แสดงดังรูปที่ 26 พบว่ากราฟของเซรามิกที่ $x = 0$ และ 0.005 มีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเป็นลบ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมไดอะแมกเนติก แต่เมื่อมีการแทนที่ x มีค่าเป็น 0.010 – 0.020 กราฟแสดงค่าความชันเป็นบวกและมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้น ซึ่งการที่กราฟมีความชันเป็นบวกหมายถึงลักษณะของความเป็นพาราแมกเนติก โดยค่าสภาพแม่เหล็ก โดยค่าสภาพแม่เหล็กอิ่มตัว (M_s) ที่อุณหภูมิการวัด 50 เคลวิน (รูปที่ 26) สภาพความเป็นแม่เหล็กของเซรามิกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก -0.00292 เป็น 0.02568 emu/กรัม เมื่อปริมาณ x เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.020 mol% การเปลี่ยนแปลงสมบัติจากไดอะแมกเนติกไปเป็นพาราแมกเนติก เนื่องจาก Ni เป็นธาตุทรานซิชันซึ่งจะเหนี่ยวนำให้มีสมบัติทางแม่เหล็กเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 7 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xCo ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol%

ตัวอย่าง	M_s ที่ 50K (emu/g)
BNKLT-0Co	-0.00292
BNKLT-0.005Co	-0.00058
BNKLT-0.010Co	0.00638
BNKLT-0.015Co	0.01716
BNKLT-0.020Co	0.02568



รูปที่ 33 สมบัติแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xCo ที่ปริมาณ $x = 0-0.020$ mol% วัดที่อุณหภูมิ 50 เคลวิน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการแทนที่ Ni^{2+} ลงในตำแหน่ง B ของระบบ ที่มีต่อการก่อเกิดเฟส โครงสร้างจุลภาคและพฤติกรรมทางไฟฟ้าและแม่เหล็กของเซรามิก BNKLT-xNi ($0 \leq x \leq 0.020$) ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเผาไหม้แบบสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และอุณหภูมิซินเตอร์ที่ 1025 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเซรามิกแสดงโครงสร้างเฟสเดียวแบบเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ในทุกตัวอย่าง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า Ni^{2+} เข้าไปแทนที่ในบริเวณ B ได้อย่างสมบูรณ์ เซรามิก BNKLT-xNi แสดงเฟสร่วมระหว่างเทอร์โรโกไนต์และรอมโบอีดรัลในทุกตัวอย่าง ขนาดเกรนและความหนาแน่นของเซรามิกมีค่าเพิ่มมากขึ้นและมากที่สุดเมื่อปริมาณ $x=0.010$ เป็น 680 nm และ 5.87 g/cm³ ตามลำดับ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ T_{SA} (ϵ_m) สูงสุดมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องสอดคล้องกับปริมาณ Ni ที่แทนที่เข้าไประบบโดยเพิ่มจาก 4680 เป็น 5300 ซึ่งมากที่สุดที่ปริมาณ $x=0.015$ ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่ T_{SA} ของเซรามิกมีใกล้เคียงกันในทุกปริมาณ x โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.07 สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกแสดงค่าสภาพชั่วคราว (P_r) สูงสุดเมื่อ $x=0.005$ โดยมีค่าเป็น 19.7 $\mu C/cm^2$ ค่าสนามลบล้าง (E_c) ลดลงเมื่อปริมาณ x เซรามิก BNKLT-xNi ที่มีปริมาณ x เป็น 0 และ 0.005 แสดงสภาพแม่เหล็กแบบไดอามagnetic เมื่อแทนที่ Ni^{2+} เข้าไปในระบบพบว่าเซรามิกแสดงสมบัติแม่เหล็กแบบพาราแมกเนติกและค่าสภาพแม่เหล็กเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Ni^{2+} เพิ่มขึ้น

บรรณานุกรม

- [1] G. Rujjanagul, A. Rittidech and T. Bongkarn, "Phase Formation, Piezoelectric and Mechanical Properties of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ Ceramics" *Materials Science and Engineering A-Structural*, 438-440(2006)360-363. (Impact Factor: 2010 = 2.09)
- [2] Y. Li, W. Chen, J. Zhou, Q. Xu, H. Sun and M. Liao, Dielectric and ferroelectric properties of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. *Ceram. Int.* 31 (2005) 139-142.
- [3] M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, O.J. Nam, Structure and electrical properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 843-849.
- [4] S.T. Zhang, A.B. Kounga, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.J. Kleebe and J. Rödel, Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties. *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 034107.
- [5] Z.P. Yang, Y.T. Hou, H. Pan and Y.F. Chang, Structure, microstructure and electrical properties of $(1-x-y)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-xBi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-yBi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Alloys Compd.* 480 (2009) 246-253.
- [6] C.R. Zhou, X.Y. Liu, W.Z. Li, C.L. Yuan and G.H. Chen, Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}, \text{K})_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BiGaO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 93-98.
- [7] H. Yu and Z.G. Ye, Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-xBiAlO}_3$ solid solution. *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 112902.
- [8] A. Herabut and A. Safari, Processing and electromechanical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(1-1.5x)\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2954-2958
- [9] H. Pan, Y. Hou, X. Chao, L. Wei and Z. Yang, Microstructure and electrical properties of La_2O_3 -doped $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.68}\text{K}_{0.22}\text{Li}_{0.1})_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Curr. App. Phys.* 11 (2011) 888-892.

- [10] Yang Z, Hou Y, Pan H, Chang Y: Structure, microstructure and electrical properties of $(1-x-y)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})_x\text{TiO}_3-y\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J All Compd.* 2009;480: 246-253.
- [11] R.Sumung, D.P. Cann, N. Kumar and T. Bongkarn, The Influence of Firing Temperatures on the Crystal Structure, Microstructure and Dielectric Properties of $0.68\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.22\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3-0.10\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics Prepared Via the Combustion Technique. *Ferroelectrics.* 490 (2016) 51-59.
- [12] V. Schmitt, F. Reather, Effect of cobalt doping on the sintering mechanisms of the lead-free piezoceramic $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$. *Journal of the European Ceramic Society.* 34 (2014) 15-21
- [13] I. K. Batttisha, I. S. A. Farag, M. Kamal, M. A. Ahmed, E. Girgis, H. A. E. Meleegi, F. G. E. Desouky, Structural, Magnetic and Dielectric Properties of Fe-Co Co-Doped $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ Prepared by Sol Gel Technique. *New Journal of Glass and Ceramics.* 4 (2014) 19-28.
- [14] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovuskaya, Dielectric polarization of a number of complex compounds. *Sov. Phys. Solid State.* 1, (1959) 14297.
- [15] L. E. Cross, Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics.* 76 (1987) 241.
- [16] B.W.R.H. Jaffe, Cook, and Jaffe, *Piezoelectric ceramics.* London: Academic Press (1971).
- [17] G.H Haertling, *Ferroelectric ceramics : History and Technology,* *J. Am. Ceram. Soc.,* 82 (1999) 797-818.
- [18] L. Ruan, L. Li and Z. Gui, Temperature stable dielectric properties for $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ system ceramics, *J. Mats. Lett.,* 16 (1997) 1020-1022.
- [19] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties and Application.* 1st ed, Chapman and Hall (1990).
- [20] H. David and R. Robert, *Physics,* part 2. 1st ed, John Wiley & Sons (1962).
- [21] B. Tareev, *Physics of dielectric materials.* 2nd ed, Mir Publishers (1979).
- [22] อโนชา หมั่นภักดี, โครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากสารตั้งต้นเลดเมตาไนโอเบตและเลดแมกนีเซียมออกไซด์ (2544).

- [23] S. Ananta and N. W. Thomas, Relationships between Sintering Conditions, Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate, J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 629-635.
- [24] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 311-315.
- [25] P. Papet, J. P. Dougherty and T. R. Shrout, Particle and grain size effects on the dielectric behavior of the relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, J. Mater. Res. 5(12) (1990) 2902-2909.
- [26] สุปรีย์ดี พิณิจสุนทร. (2558). *วัสดุแม่เหล็ก*. ขอนแก่น: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [27] T. R. Shrout, Z. P. Chang, N. Kim, and S. Markgraf, Dielectric behavior of single crystals near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ morphotropic phase boundary. *Ferroelectrics lett.* 12(63) (1990).
- [28] Reed, J.S. *Introduction to the principles of ceramic processing*, New York: Wiley (1996).
- [29] Hart, L.D., Hudson, L.K. *American ceramic society bulletin*, 43:13 (1994).
- [30] สุรินทรลิมปนาทและศรีเอน ขุนทน. เครื่องเอกซ์เรย์ดีฟแฟรกชัน, เครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2543) (หน้า 309-322).